

9/5
H. J. Kiowski.

Frankfurt ^aM. 1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0044

Untersuchung der kohärent-elastischen Neutronenstreuung
mit einem pseudostatistisch gepulsten
Flugzeit-Diffraktometer

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von

Hans-Jürgen Kiowski
aus Grünbach (Schlesien)

Frankfurt am Main 1975

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Dekan:	Professor Dr. W. Pohlitz
Erster Berichterstatter:	Professor Dr. E. Schopper
Zweiter Berichterstatter:	Professor Dr. H. Bartl
Tag der mündlichen Prüfung:	27. Juni 1975



<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
I. Einleitung	1
II. Prinzipien der Flugzeitmethoden	4
II-1 Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Flugzeitverteilung	4
II-2 Bestimmung der Flugzeitverteilung bei pseudostatistischer Pulsung	6
II-3 Statistischer Fehler bei der pseudostatistischen Flugzeitmethode	10
II-4 Vergleich von konventioneller und pseudostatistischer Flugzeitmethode	11
II-5 Zeitauflösung eines pseudostatistischen Choppers	12
II-6 Unterteilung der Elementarbreite Δt	13
II-7 Signalfunktionen mit verschiedenem Durchlaß	14
III. Intensität der elastisch gestreuten Neutronen	15
III-1 Kohärent-elastische Streuung	15
III-2 Inkohärent-elastische Streuung	18
III-3 Inelastische Korrekturen	19
III-4 Vergleich von TOF-Methode mit dem Pulver-Diffraktometer	20

IV,	Experiment-Aufbau und Datenreduktion	23
IV-1	Apparatur	23
IV-2	Datenreduktion	27
V.	Test- und Eichmessungen	29
V-1	Signalfunktion	29
V-2	Eichung der Apparatur	31
V-3	Auflösungsvermögen des TOF-Diffraktometers	33
V-4	Korrekturen	37
V-5	Reaktorspektrum	41
V-6	Messungen an bekannten Substanzen	45
VI.	Messungen	49
VI-1	Debye-Waller-Koeffizienten von CsCl und LiD	49
VI-2	Suche nach "verbotenen" Reflexen in Diamant-Gittern	52
VII.	Diskussion der Ergebnisse	56
VIII.	Zusammenfassung	62
IX.	Literaturverzeichnis	64
	Abbildungen	

I. Einleitung

Die Streuung langsamer Neutronen ist neben der Streuung von Röntgenstrahlen eines der leistungsfähigsten Verfahren zum Studium der Struktur und Dynamik kondensierter Materie.

Bei Strukturuntersuchungen an Festkörpern sind weitgehend die aus der Röntgendiffraktometrie bekannten Methoden übernommen worden. Dabei geht man im allgemeinen von der Bragg-Beziehung aus:

$$\lambda = 2 d \sin \vartheta \quad \text{I-1}$$

λ = Wellenlänge der benutzten monochromatischen Strahlung

d = Netzebenenabstand der reflektierenden Netzebenenschar

ϑ = Winkel zwischen der Richtung der einfallenden Strahlung und der Netzebenenschar

Bei konstanter Wellenlänge λ können die möglichen Netzebenenabstände d des Gitters durch Ausmessen der von der Probe gestreuten Intensität als Funktion des Streuwinkels 2ϑ bestimmt werden. Nach dieser Methode arbeitende Geräte werden Double-Axis-Spectrometer (DAS) genannt. Beispiele für DAS-Spektrometer findet man bei /1,2/.

Anders als bei Röntgenstrahlen kann die Wellenlänge λ bzw. die Energie E der Neutronen wegen ihrer von Null verschiedenen Ruhemasse auch durch Messung ihrer Geschwindigkeit v bestimmt werden.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot E}} \quad \text{I-2}$$

h = Planck'sches Wirkungsquantum

m = Neutronenmasse

Diese Tatsache gestattet die Anwendung der Bragg-Beziehung in einer zweiten Weise: Festlegung des Streuwinkels 2ϑ und Einschießen eines weißen Neutronenspektrums, z.B. des Maxwell-

Spektrums eines Reaktorstrahls.

In der Streurichtung 2θ werden bevorzugt Energiegruppen gestreut, die nach Gleichung I-1 den in der Streuprobe vorhandenen Netzebenenabständen d entsprechen. Werden die Flugzeiten der gestreuten Neutronen mit einem Vielkanalanalysator gemessen, können alle Energiegruppen gleichzeitig registriert werden.

Für die Flugzeitmessung muß man den einfallenden weißen Reaktorstrahl in zeitlich kurze Pulse zerhacken, deren Abstand genügend groß sein sollte, um Flugzeitüberlappung zu vermeiden. Diese Bedingung führt zu einer relativ schlechten Zeitausnutzung des primären, kontinuierlichen Strahls eines stationären Reaktors, die bei etwa 1% liegt.

Nach diesem Prinzip arbeitende Geräte werden als Time of Flight-Spectrometer (TOF) bezeichnet. Beispiele für TOF-Spektrometer findet man bei /3-5/.

Abb. 1 zeigt die prinzipielle Meßanordnung von DAS- und TOF-Spektrometern.

Wegen der schlechten Zeitausnutzung des kontinuierlichen Reaktorstrahls bei den konventionellen Flugzeit-Experimenten hat man Methoden entwickelt, die eine Zeitausnutzung bis zu 50% erreichen.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung dieser Zeitausnutzung besteht darin, den Reaktorstrahl "pseudostatistisch" zu pulsen. Diese Methode ist von Beckurts /6/ vorgeschlagen worden. TOF-Spektrometer mit pseudostatistischer Pulsung sind von Gompf /7/ in Karlsruhe und von Sköld /8/ in Argonne entwickelt worden.

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Zeitausnutzung erhält man durch sinusförmige Modulation des Reaktorstrahls mit festen Frequenzen. Anlagen dieser Art, die auf der Fourier-Synthese beruhen, sind von Colwell /9/ gebaut worden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit pseudostatistisch gepulsten Flugzeit-Experimenten und ihren Anwendungen auf kohärent-elastische Neutronenstreuung zu Strukturuntersuchungen an Festkörpern. Gläser und Gompf /10/ haben die Einsatzmöglichkeiten eines solchen TOF-Diffraktometers für elastische Neutronenstreuung aufgezeigt, ohne aber quantitative Ergebnisse

vorzulegen; das Schwergewicht der Anwendungen lag jedoch bisher bei der inelastischen Neutronenstreuung zur Bestimmung der Phononendispersion /11-13/.

In dieser Arbeit wird deshalb untersucht, in welcher Weise man ein Flugzeit-Diffraktometer bei Strukturuntersuchungen einsetzen kann. Besonderer Wert wird dabei auf die Auswertung der gemessenen Spektren gelegt.

Nach einer Darstellung der Grundlagen der pseudostatistischen Flugzeitmethode und einem Vergleich mit anderen Methoden wird die elastische Streuung von Neutronen im TOF-Experiment untersucht, um Aussagen über die Intensität der Bragg-Reflexe zu machen.

Aufbau eines pseudostatistisch gepulsten Flugzeit-Diffraktometers, Datenreduktion und Analyse sowie Testmessungen zur Leistungsfähigkeit der Apparatur werden beschrieben.

Weiterhin werden Experimente dargestellt, die Aufschluß über den Anwendungsbereich der TOF-Methode und insbesondere des pseudostatistischen Choppers geben.

Die Ergebnisse werden diskutiert und mit den Resultaten anderer Meßmethoden verglichen.

II. Prinzipien der Flugzeitmethoden

II-1 Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Flugzeitverteilung

Die Eigenschaften einer Probe in bezug auf Neutronenstreuung kann man ganz allgemein durch einen energieabhängigen Streuquerschnitt charakterisieren. Wegen des konstanten Flugwegs bei Flugzeit-Experimenten eignet sich nach Gleichung I-2 auch die Flugzeit t anstelle der Energie zur Darstellung des Streuquerschnitts. Man erhält dann eine Flugzeitverteilung $F(t)$, die die Streueigenschaften der Probe beschreibt.

Im Rahmen der "linear response"-Theorie erhält man die zeitabhängige Zählrate $Z(t)$

$$Z(t) \sim \int F(t') S(t-t') dt' \quad \text{II-1}$$

im Detektor als Antwort auf das einfallende Neutronensignal $S(t)$.

Von der elektrischen Netzwerk-Analyse her sind drei Methoden der Strahlmodulation bekannt, die Transfer-Funktion $F(t)$ eines solchen Systems zu bestimmen, nämlich Delta-Pulsung, sinusförmige Modulation mit festen Frequenzen und statistische Modulation.

Abb. 2 zeigt die Blockschaltbilder der genannten Verfahren.

II-1a Delta-Pulse

Mit der δ -Funktion als Modulation erhält man aus Gleichung II-1 für die Detektor-Zählrate sofort:

$$Z(t) \sim \int F(t') \delta(t-t') dt' = F(t) \quad \text{II-2}$$

Dieses Verfahren ist als erstes realisiert worden. Ein Fermi-Chopper /14/ dient dazu, den kontinuierlichen Reaktorstrahl in eine Folge von kurzen, deltafunktionsähnlichen Pulsen zu unterteilen. Das Spektrum im Flugzeitanalysator ist direkt proportional zu der interessierenden Flugzeitverteilung.

Die Pulsfolge ist in den meisten Fällen bestimmt durch die Forderung, daß der Zeitabstand zwischen zwei Pulsen mindestens genauso groß ist wie die Flugzeit der langsamsten Neutronen im Spektrum.

Dies führt zusammen mit den aus Auflösungsgründen kurzen Chopper-Pulsen zu einer sehr schlechten Zeitausnutzung des Reaktorstrahls, die i.a. bei etwa 1% liegt.

In den Arbeiten /3-5/ sind Fermi-Chopper bzw. Modifizierungen davon verwendet worden.

II-1b Fourier-Synthese

Die Transfer-Funktion $F(t)$ des Streusystems läßt sich auch durch sinusförmige Modulation des Strahls mit verschiedenen festen Frequenzen bestimmen. Zu jeder Frequenz ω_n der Modulationsfunktion erhält man nach Gleichung II-1 die Fourier-Komponenten $A(\omega_n)$. Wenn man gleichzeitig die Phasen $\varphi(\omega_n)$ der "response"-Funktion mißt, läßt sich die Flugzeitverteilung $F(t)$ folgendermaßen darstellen:

$$F(t) \sim \sum_n A(\omega_n) \cdot \cos(\omega_n t + \varphi_n) \quad \text{II-3}$$

Ein Flugzeit-Experiment auf Grundlage der Fourier-Synthese ist von Colwell und Mitarbeitern /9/ gebaut worden. Eine gründliche Analyse der Probleme dieser Meßmethode, insbesondere auch der Frage nach der Zahl n der Frequenzen, die zur Rekonstruktion des Spektrums benötigt werden, findet man bei /9/ und /15/.

II-1c Kreuzkorrelationsmethode

Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß die Autokorrelationsfunktion eines echt statistischen Signals $S(t)$

$$\phi(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T S(t) S(t-\tau) dt = \delta(\tau) \quad \text{II-4}$$

eine δ -Funktion ist /16/.

Wenn man die Kreuzkorrelationsfunktion $\Psi(t)$

$$\Psi(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T Z(t-\tau) S(\tau) d\tau \quad \text{II-5}$$

der Detektor-Zählrate $Z(t)$ mit der statistischen Modulationsfunktion $S(t)$ bildet, erhält man unter Ausnutzung der Eigenschaft der Autokorrelationsfunktion (Gleichung II-4):

$$F(t) \sim \Psi(t) \quad \text{II-6}$$

Die Kreuzkorrelation Ψ ist also proportional zu der zu messenden Flugzeitverteilung $F(t)$.

Echt statistische Pulsung des Reaktorstrahls läßt sich im Experiment praktisch jedoch nicht verwirklichen, da dies unendlich lange Meßzeiten bedeuten würde.

Aus der Kombinatorik /17,18/ sind Differenzenmengen in zyklischen Gruppen bekannt, deren äquivalente endliche Folgen quasistatistisches Verhalten zeigen.

Folgen mit diesen Eigenschaften, die weiter unten ausführlich beschrieben werden, dienen zur pseudostatistischen Modulation und zur Bestimmung der Transfer-Funktion durch Kreuzkorrelation.

II-2 Bestimmung der Flugzeitverteilung bei pseudostatistischer Pulsung

Die Modulationsfunktion des Choppers sei eine pseudostatistische binäre Folge $S(t)$ mit den beiden möglichen Zuständen +1 und -1. Die Folge $S(t)$ ändert ihre Werte nur bei ganzzahligen Vielfachen einer Elementarbreite Δt . Die Periodenlänge T von $S(t)$ sei

$$T = N \cdot \Delta t \quad \text{II-7}$$

mit ganzzahligem N .

Für die folgenden Überlegungen sei $\Delta t=1$, d.h. die Zeitachse ist in Kanäle der Länge 1 geteilt, so daß man die Zeit durch die Nummer n des entsprechenden Kanals angeben kann.

Durch diese Voraussetzung wird das Problem der Auflösung ausgeklammert. Für die Gewinnung des Flugzeitspektrums durch Kreuzkorrelation bedeutet es jedoch keine Einschränkung der Allgemeinheit.

Wenn man dem Wert $+1$ der Folge $S(t)$ den Zustand "Chopper offen", d.h. Transmission gleich 1, und entsprechend dem Wert -1 den Zustand "Chopper geschlossen", also Transmission Null zuordnet, ergibt sich für die Transmission des für die Modulation benutzten Reaktorstrahls

$$T(n) = \frac{1}{2} \{ 1 + S(n) \} \quad , \quad \text{II-8}$$

wobei die Intensität im kontinuierlichen Strahl auf 1 normiert sei.

Für die Zählrate im Detektor erhält man analog zu Gleichung II-1:

$$Z(n) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N F(m) T(n-m) + U(n) \quad \text{II-9}$$

In obiger Gleichung ist $U(n)$ ein zeitabhängiger Untergrund und $F(n)$ bis auf einen konstanten Faktor gleich dem Produkt aus einfallender Intensität und gesuchter Flugzeitverteilung. Mit Gleichung II-8 ergibt sich aus II-9:

$$Z(n) = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{m=1}^N F(m) + \sum_{m=1}^N F(m) S(n-m) \right\} + U(n) \quad \text{II-10}$$

Wenn man die Kreuzkorrelation $\Psi(n)$ der Detektorzählrate mit der Signalfunktion

$$\Psi(n) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N S(m) Z(m+n) \quad \text{II-11}$$

bildet, erhält man unter Benutzung von II-10 :

$$\begin{aligned} \Psi(n) = & \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N S(m) \sum_{k=1}^N F(k) + \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N S(m) \sum_{k=1}^N F(k) S(m+n-k) \right\} \\ & + \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N S(m) \mu(n) \end{aligned} \quad \text{II-12}$$

Diese Gleichung läßt sich unter Ausnutzung der Eigenschaften der pseudostatistischen Signalfunktion weiter auswerten:

Die Autokorrelation $\phi(n)$ einer solchen Signalfunktion $S(n)$

$$\phi(n) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N S(m) S(m+n) \quad \text{II-13}$$

hat folgende Gestalt:

$$\phi(n) = \begin{cases} 1 & n = 0 \\ -\frac{1}{N} & n = 1, 2, \dots, N-1 \end{cases} \quad \text{II-14}$$

Gleichung II-14 besagt, daß die Autokorrelationsfunktion einer pseudostatistischen Signalfunktion außerhalb des Peaks bei $n=0$ konstant ungleich Null ist, während man für ein echt statistisches Signal eine δ -Funktion erhält.

Die Autokorrelation $\phi(n)$ ist natürlich auch periodisch mit der Periode N wie die Signalfunktion.

Die Halbwertsbreite $t_{y/2}$ der Autokorrelationsfunktion ist ein Maß für die Genauigkeit des Startzeitpunkts der Neutronen. Sie beschreibt deshalb einen Zeitanteil der Auflösungsfunktion des TOF-Experiments.

Aus Gleichung II-14 folgt weiterhin:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{n=1}^N \phi(n) &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N S(m) S(m+n) = \frac{1}{N} \left[\sum_{n=1}^N S(n) \right]^2 = \frac{1}{N} \\ \sum_{n=1}^N S(n) &= \pm 1 \end{aligned} \right\} \quad \text{II-15}$$

Die obige Gleichung besagt, daß bei einer pseudostatistischen Signalfunktion der Chopper genau einmal mehr geöffnet als geschlossen hat bzw. umgekehrt, je nachdem welches Vorzeichen man wählt. Für die weitere Rechnung wird das positive Vorzeichen benutzt, da die Signalfunktion des verwendeten Choppers diese Eigenschaft hat.

Unter Benutzung der Beziehungen II-14 und II-15 für die pseudostatistische Signalfunktion erhält man aus Gleichung II-12:

$$\begin{aligned} \Psi(n) &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N F(k) + \sum_{k=1}^N F(k) \phi(n-k) \right\} + \frac{\mu(n)}{N} = \\ &= \frac{N+1}{2N} F(n) + \frac{\mu(n)}{N} \end{aligned} \quad \text{II-16}$$

Aus Gleichung II-16 ergibt sich für die gesuchte Flugzeitverteilung $F(n)$:

$$F(n) = \frac{2}{N+1} \sum_{m=1}^N S(m) Z(m+n) - \frac{2 \mu(n)}{N+1} \quad \text{II-17}$$

$F(n)$ entspricht der Zählrate eines konventionellen Flugzeitspektrums bei gleicher Zykluslänge und gleicher Meßzeit, mit nur einer Öffnung pro Periode. Da der pseudostatistische Chopper nach Gleichung II-15 jedoch $(N+1)/2$ -mal geöffnet ist, folgt:

$$F(n) = \sum_{m=1}^N S(m) \{ Z(m+n) - \mu(n) \} \quad \text{II-18}$$

Man erhält also beim pseudostatistischen Flugzeit-Experiment die gesuchte Flugzeitverteilung F durch Kreuzkorrelation der Detektor-Zählrate Z mit der Signalfunktion S des Choppers. Der unkorrelierte Untergrund U wird, wie aus Gleichung II-17 ersichtlich ist, um den Faktor $2/(N+1)$ gegenüber dem des konventionellen Flugzeitspektrums reduziert.

II-3 Statistischer Fehler bei der pseudostatistischen Flugzeitmethode

Wenn man annimmt, daß die Intensität des einfallenden Reaktorstrahls einer Poisson-Verteilung gehorcht, dann gilt dasselbe auch für die Detektor-Zählrate. Für den Untergrund gelte ebenfalls eine Poisson-Verteilung. Mit diesen Annahmen ergibt sich aus Gleichung II-18 für den statistischen Fehler pro Kanal im Flugzeitspektrum:

$$\Delta F(n) = \left\{ \sum_{k=1}^N \left[\frac{\partial F(n)}{\partial Z(k)} \right]^2 \Delta Z(k)^2 + \sum_{k=1}^N \left[\frac{\partial F(n)}{\partial \mu(k)} \right]^2 \Delta \mu(k)^2 \right\}^{1/2} \quad \text{II-19}$$

Wegen der Poisson-Verteilung gilt

$$\Delta Z(k) = \sqrt{Z(k)} \quad \text{und} \quad \Delta \mu(k) = \sqrt{\mu(k)} \quad . \quad \text{II-20}$$

Mit Gleichung II-18 und II-20 folgt aus II-19:

$$\Delta F(n) = \left\{ \sum_{k=1}^N S(n-k)^2 F(k) + \sum_{k=1}^N S(k)^2 \mu(k) \right\}^{1/2} \quad \text{II-21}$$

Da $S(k)^2 = S(n-k)^2 = 1$ ist, ergibt sich

$$\Delta F(n) = \left\{ F_{\text{tot}} + \mu_{\text{tot}} \right\}^{1/2} \quad \text{II-22}$$

mit $F_{\text{tot}} = \sum_{k=1}^N F(k)$ und $\mu_{\text{tot}} = \sum_{k=1}^N \mu(k)$.

Bei einem pseudostatistisch gepulsten Flugzeitspektrum ist der statistische Fehler pro Kanal für alle Kanäle gleich groß. Er wird nur von der Anzahl aller gezählten Ereignisse bestimmt. Weiterhin sieht man aus Gleichung II-22, daß der Fehler unabhängig von der Zykluslänge N der Signalfunktion ist.

Für ein Flugzeit-Experiment mit einem konventionellen Chopper

(δ -Pulse) ergibt sich für die Flugzeitverteilung :

$$F(n)_{\text{Konv.}} = Z(n) - \mu(n) \quad \text{II-23}$$

Der statistische Fehler pro Kanal

$$\Delta F(n)_{\text{Konv.}} = \{ F(n) + 2 \mu(n) \}^{1/2} \quad \text{II-24}$$

hängt vom Inhalt des jeweiligen Kanals ab.

II-4 Vergleich von konventioneller und pseudostatistischer Flugzeitmethode

Die pseudostatistische Flugzeitmethode ist der konventionellen überlegen, wenn gilt:

$$\frac{\left[\frac{\Delta F(n)}{F(n)} \right]_{\text{stat.}}}{\left[\frac{\Delta F(n)}{F(n)} \right]_{\text{Konv.}}} < 1 \quad \text{II-25}$$

Setzt man bei gleichem $F(n)$ die Werte für die statistischen Fehler aus den Gleichungen II-22 und II-24 ein, erhält man folgende Beziehung /7/:

$$F(n)' > 2 \bar{F} - 2 \mu \quad \text{II-26}$$

$\bar{F}$ = mittlerer Kanalinhalt im Spektrum

$\bar{U}$ = mittlerer Untergrund im Spektrum

Es zeigt sich, daß bei einer Reihe von Meßproblemen der pseudostatistische Chopper Vorteile bringt. Nur in den Fällen $F(n)/\bar{F} < 2$, z.B. kleiner Peak in einem Spektrum intensitätsstarker Peaks,

bei gleichzeitigem $U/\bar{F} \ll 1$ (geringer Untergrund) ist ein konventioneller Chopper vorteilhafter.

Dies ist auch unmittelbar aus den Gleichungen für den statistischen Fehler ersichtlich. Während im pseudostatistischen Fall der Fehler für den kleinen Peak durch die hohe totale Zählrate bestimmt wird, ist im konventionellen Fall der Fehler durch die geringe Zählrate im Kanal des Peaks gegeben.

Ein Maß für die Größe des Vorteils ist der Meßzeitgewinn G , der folgendermaßen definiert wird /7/:

$$G = \frac{\left[\frac{\Delta F(n)}{F(n)} \right]_{\text{Konv.}}^2}{\left[\frac{\Delta F(n)}{F(n)} \right]_{\text{stat.}}^2} \quad \text{II-27}$$

Mit den bekannten Beziehungen ergibt sich:

$$G = \frac{N+1}{2} \cdot \frac{\frac{F(n)}{\bar{F}} + 2 \frac{\mu}{\bar{F}}}{N + 4 \frac{\mu}{\bar{F}}} \quad \text{II-28}$$

Bei nur einer schmalen Linie im Spektrum und sehr geringem Untergrund erhält man $G \approx N/2$. Für Werte $U/\bar{F} \gg N$ wird der Gewinnfaktor $G \approx N/4$ (siehe Abb.3).

II-5 Zeitauflösung eines pseudostatistischen Choppers

Bei den bisherigen Überlegungen war die Elementarbreite $\Delta t=1$ gesetzt worden. Bei einem sehr schmalen Strahl resultiert eine Rechteck-Folge, deren Autokorrelationsfunktion eine Dreiecksfunktion mit der Halbwertsbreite Δt ist.

Wegen der endlichen Breite des Neutronenstrahls ist die rechteckige durch eine trapezförmige Signalfunktion zu ersetzen. Die Autokorrelationsfunktion dieser Folge zeigt weiterhin die gewünschte Eigenschaft (Gleichung II-14), die Halbwertsbreite

steigt jedoch auf $1.45 \cdot \Delta t$, der konstante Wert wird erst bei $\pm 2 \cdot \Delta t$ angenommen (Abb.4).

Bei sehr schmalen Peaks im Flugzeitspektrum ändert sich $F(k)$ innerhalb des Intervalls Δt , so daß die Zeitauflösungsfunktion des Choppers berücksichtigt werden muß, die der Autokorrelationsfunktion $\phi(n)$ proportional ist.

Die analytische Form der Autokorrelationsfunktion für trapezförmige Signale findet man bei /7/ bzw. /19/.

Die Zeitauflösung bei einem Flugzeit-Experiment ist hauptsächlich durch die Unsicherheit des Startzeitpunkts der Neutronen im Chopper bestimmt. Deshalb stellt die Autokorrelationsfunktion der Signalfunktion in guter Näherung den Zeitanteil der Auflösungsfunktion der TOF-Apparatur dar.

II-6 Unterteilung der Elementarbreite Δt

Unterteilt man den Einheitsschlitz Δt des Choppers in m Intervalle des Vielkanal-Zeitanalysators, so gilt die sinngemäß abgeänderte Gleichung II-17:

$$F(n) = \frac{2}{m(N+1)} \sum_{K=1}^{m \cdot N} S(K) \cdot [Z(n+K) - U(n+K)] \quad \text{II-17a}$$

Für den statistischen Fehler $\Delta F(n)$ gilt weiterhin Gleichung II-22.

Für $m > 1$ sind die Fehler in den benachbarten Kanälen nicht mehr unabhängig voneinander. Die Korrelation der Fehler reicht dann über $2m-1$ Kanäle, die totale Breite der Autokorrelationsfunktion einer Rechteck-Signalfunktion mit m Kanälen pro Einheitsschritt.

Der Effekt der Unterteilung der Einheitsschrittlänge läßt sich beschreiben durch eine zusätzliche Faltung der Flugzeitverteilung mit der Auflösungsfunktion, die benachbarte Kanäle miteinander korreliert und statistische Schwankungen glättet /20/.

II-7 Signalfunktionen mit verschiedenem Durchlaß

Der Durchlaß C einer pseudostatistischen Signalfunktion ist definiert als

$$C = \frac{k-1}{N-1} \quad \text{II-29}$$

mit k Pulsen pro Zyklus der Länge N .

Grenzfälle für C sind:

$C = 0$ konventioneller Chopper mit $k=1$ Puls

$C = 1/2$ Schieberegister-Folgen mit $k=(N+1)/2$ Pulsen

Pseudostatistische Folgen mit $C=1/2$ heißen Schieberegister-Folgen, weil sie auf einfache Weise durch ein N -stufiges Schieberegister mit "feed-back" auf verschiedene Stufen des Registers und Modulo 2-Addierern realisiert werden können.

Aus Gleichung II-15 ist ersichtlich, daß bisher nur Signalfunktionen aus Schieberegister-Folgen betrachtet worden sind.

Rechnungen für Folgen mit verschiedenem Durchlaß zeigen, daß der statistische Fehler $\Delta F(n)$ von C abhängt /20-22/. Daher kann der Durchlaß der Folge so variiert werden, daß der statistische Fehler minimal wird.

Es zeigt sich, daß für viele Probleme Folgen mit einem Durchlaß $0.2 \leq C \leq 0.3$ noch günstiger sind, da sie entsprechend den Gleichungen II-25 und II-27 einen größeren Anwendungsbereich haben als Folgen mit $C=1/2$.

Folgen mit verschiedener Länge ($N \leq 1000$) und verschiedenem C findet man bei /23,24/.

III. Intensität der elastisch gestreuten Neutronen

III-1 Kohärent-elastische Streuung

Zur Bestimmung der Struktur an einer Pulverprobe benötigt man die Intensität der Bragg-Reflexe. Ausgehend von dem kohärent-elastischen Anteil in der van Hove'schen Streuformel /25/

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Koh.}} = \left| \sum_{k=1}^r b_k \exp \{ i \vec{Q} \cdot \vec{x}_k \} \cdot \exp \left\{ -W_k \cdot \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right\} \right|^2 \cdot \left| \sum_{l=1}^N \exp \{ i \vec{Q} \cdot \vec{x}_l \} \right|^2 \quad \text{III-1}$$

r = Zahl der Atome pro Einheitszelle

N = Zahl der Einheitszellen

b_k = kohärente Streulänge des Atoms mit dem Index k

$\vec{Q}$ = Impulsübertrag bei der Streuung

W_k = Debye-Waller-Koeffizient des Atoms mit dem Index k

$\vec{x}_k$ = Ortsvektor des Atoms mit dem Index k in der Zelle

$\vec{x}_l$ = Ortsvektor der Einheitszelle mit dem Index l

erhält man für den kohärent-elastischen Streuquerschnitt von Pulver für den ganzen Debye-Kegel:

$$\sigma_{hkl}^{\text{Koh.}} = \frac{j_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \lambda^3}{4 V \cdot \sin \vartheta_{hkl}} \quad \text{III-2}$$

F_{hkl} = Strukturfaktor des Bragg-Reflexes mit den Miller-Indizes h, k, l

j_{hkl} = Multiplizität des Pulver-Reflexes

V = Volumen der Einheitszelle im Kristall

λ = Wellenlänge der elastisch gestreuten Neutronen

ϑ_{hkl} = Bragg-Winkel

Die Zahl der am Volumenelement dV gestreuten Neutronen ergibt sich aus dem Neutronenfluß $d\psi$ am Probenvolumen dV und der

Streuwahrscheinlichkeit $d\sigma$ für das Probenvolumen.

$$d\psi = \phi_0 \cdot d\Omega_p \cdot \phi(\lambda) d\lambda \cdot T(\lambda) \quad \text{III-3}$$

$$d\sigma = \frac{g'}{g} \cdot \frac{dV}{V^2} \cdot \sigma_{hkl}^{\text{Koh.}}(\lambda) \cdot A(\lambda, \vartheta) \quad \text{III-4}$$

g'/g = Dichteverhältnis Pulver zu Kristall

ϕ_0 = integraler Fluß am Reaktor-Core

$d\Omega_p$ = Raumwinkel vom Volumenelement dV zum Core

$\phi(\lambda)d\lambda$ = Wellenlängenverteilung der Neutronen (Reaktorspektrum)

$T(\lambda)$ = Transmission des Choppers und eventuell vorhandener Kollimatoren

$A(\lambda, \vartheta)$ = Absorptionsfaktor für das Volumenelement dV

Von den in den ganzen Debye-Scherrer-Ring gestreuten Neutronen wird ein Anteil η im Zählrohr registriert:

$$\eta = \varepsilon(\lambda) \cdot \frac{h}{2\pi L_2 \sin 2\vartheta} \quad \text{III-5}$$

$\varepsilon(\lambda)$ = Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors

h = Höhe des Detektors

L_2 = Abstand Probe - Detektor

Aus den Gleichungen III-3 bis III-5 erhält man für die Intensität der elastisch gestreuten Neutronen, die nach der Streuung an der Probe im Zählrohr gezählt werden:

$$\begin{aligned} dI_{hkl}^{\text{TOF}} &= d\psi \cdot d\sigma \cdot \eta = \\ &= \phi_0 \cdot d\Omega_p \cdot \phi(\lambda) d\lambda \cdot T(\lambda) \cdot \frac{g'}{g} \cdot \frac{dV}{V^2} \cdot \sigma_{hkl}^{\text{Koh.}} \cdot A(\lambda, \vartheta) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \frac{h}{2\pi L_2 \sin 2\vartheta} \end{aligned} \quad \text{III-6}$$

Da im Flugzeit-Experiment bei konstantem Streuwinkel gemessen wird, tragen Neutronen aller Wellenlängen λ zur Intensität des Bragg-Reflexes bei, die auf Grund der Divergenz $\Delta(2\vartheta)$ noch in den Detektor gelangen.

$$d\lambda = \lambda \cdot \cot \vartheta \, d\vartheta \quad \text{III-7}$$

Mit Gleichung III-7 ergibt sich aus III-6 für die Intensität des Bragg-Reflexes durch Integration über den Raumwinkel Ω_p , das Probenvolumen V_p und den Streuwinkel ϑ :

$$I_{hkl}^{TOF} = \iiint_{\vartheta V_p \Omega_p} \phi_0 \cdot \phi(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot A(\lambda, \vartheta) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \frac{s'}{s} \cdot \frac{\sigma_{hkl}^{Koh.}(\lambda) \cdot \lambda}{V} \cdot \frac{h}{2\pi L_2 \sin 2\vartheta} \cot \vartheta \, d\vartheta \, dV \, d\Omega \quad \text{III-8}$$

Bei guter Kollimation ändern sich die wellenlängen- und winkelabhängigen Faktoren über den im Experiment erfaßten Streuwinkelbereich $\Delta(2\vartheta)$ nur wenig, so daß man diese als konstant vor das Integral ziehen kann. Bei gleichmäßiger Ausleuchtung der Probe, was im Normalfall immer gegeben ist, ergibt auch die Integration über den Raumwinkel einen konstanten Faktor. Somit erhält man /26,27/:

$$I_{hkl}^{TOF} = \phi_0 \cdot \phi(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot A(\lambda, \vartheta) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \frac{s'}{s} \cdot \frac{V_p}{V^2} \Delta\Omega_p \cdot \frac{h}{16\pi L_2} \cdot \frac{[f \cdot |F|^2]_{hkl}}{\sin^3 \vartheta} \cdot \lambda^4 \cdot 2\Delta\vartheta \quad \text{III-9}$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung sind Absorption und Streuung der Neutronen auf dem Flugweg nicht berücksichtigt worden. Sie lassen sich im Bedarfsfall als weitere wellenlängen- und winkelabhängige Korrekturfaktoren in Gleichung III-9 einbauen.

III-2 Inkohärent-elastische Streuung

Der einfach-differentielle Wirkungsquerschnitt für inkohärent-elastische Streuung ergibt sich aus der van Hove-Streutheorie:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{elast.}}^{\text{inkoh.}} = \sum_{\mathbf{k}=1}^r \left\{ \langle b_{\mathbf{k}}^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right\} \exp \left\{ -2W_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\} \quad \text{III-10}$$

Wegen des Debye-Waller-Faktors $\exp \left\{ -2W_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}$ ist die inkohärente Streuung nicht isotrop, sondern in Vorwärtsrichtung etwas größer als in Rückwärtsrichtung.

Durch eine Ableitung analog zum vorigen Paragraphen erhält man für die Intensität in einem Flugzeitkanal, der durch die Wellenlänge λ charakterisiert ist:

$$\sigma I_{\text{elast.}}^{\text{inkoh.}}(\lambda) = \phi_0 \cdot \phi(\lambda) d\lambda \cdot T(\lambda) \cdot \Delta\Omega_p \cdot \frac{g'}{g} \cdot \frac{V_p}{V} \cdot \sigma_{\text{elast.}}^{\text{inkoh.}}(\lambda) \cdot A(\lambda, \theta) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta\Omega_D \quad \text{III-11}$$

Ω_D = Raumwinkel Probe - Detektor

Das Wellenlängenintervall $d\lambda$ ist in diesem Fall durch die Kanalbreite des Vielkanalers und den Gesamtflugweg L der Neutronen vom Chopper zum Detektor gegeben.

Durch die inkohärent-elastische Streuung erhält man im Experiment das auf die Probe einfallende Reaktorspektrum als Untergrund im gesamten Streuspektrum. Die Intensität pro Flugzeitkanal ist direkt proportional der Wellenlängenverteilung im Primärstrahl, natürlich mit wellenlängenabhängigen Korrekturfaktoren modifiziert.

III-3 Inelastische Korrekturen

Bei der Messung der Strukturfaktoren aus den Intensitäten kohärent gestreuter Neutronen registriert man auch im Flugzeit-Experiment sowohl elastisch gestreute als auch inelastisch gestreute Neutronen in einem Flugzeit-Kanal. Die gemessenen Peak-Intensitäten müssen daher auf den Anteil der inelastisch gestreuten Neutronen korrigiert werden, der als Untergrund-Streuung unter den Bragg-Reflex fällt.

In der inkohärenten Näherung erhält man für den Ein-Phonon-Wirkungsquerschnitt eines kubischen Bravais-Gitters /28/:

$$\frac{4 \pi}{N \cdot \sigma_{\text{inkoh.}}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = 2W \cdot \exp \{ -2W \} \quad \text{III-12}$$

Mit dieser statischen Näherung erhält man für die Gesamtintensität des Bragg-Reflexes:

$$I = I_0 \cdot \exp \left\{ -2W \cdot \left(\frac{\rho \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \right\} \cdot \left\{ 1 + Z \cdot 2W \cdot \left(\frac{\rho \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \right\} \quad \text{III-13}$$

Hierbei ist Z das Verhältnis der Volumina der ersten Brillouin-Zone zum Volumen, das aus dieser durch die Kollimation ausgeschnitten wird.

Zu demselben Ergebnis (III-13) für die Gesamtintensität gelangt auch Jex /29/ durch Entwicklung der van Hove-Streufunktion $S(\vec{Q}, \omega)$ bis einschließlich Ein-Phonon-Beiträgen und anschließender Integration über alle Energien der gestreuten Neutronen.

Eine genauere Abschätzung als Gleichung III-13 müßte bei der Integration über die Energien der gestreuten Neutronen die explizite Abhängigkeit des Energieübertrags vom Impulsübertrag beim Streuprozess berücksichtigen. Eine ausführliche Analyse dieser Probleme bei der Flugzeitmethode findet man bei /30,31/

III-12. Ausdruck für die Intensität eines Bragg-Reflexes

Für ein konventionelles Pulver-Diffraktometer (DAS) erhält man durch analoge Schlüsse für die Intensität eines Bragg-Reflexes:

$$I_{\text{DAS}}^{\text{DAS}} = \Phi \cdot \Phi(\lambda) \cdot d\lambda_M \cdot T_k(\lambda_0) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot A(\lambda_0, \vartheta) \cdot \frac{g'}{g} \cdot \frac{V_P}{V} \cdot \frac{h}{\omega^2} \cdot \frac{[f \cdot |F|^2]_{hkl} \cdot \lambda_0^3}{\sin^2 2\vartheta} \cdot \Delta\vartheta \quad \text{III-14}$$

λ_0 = Wellenlänge des monochromatischen Strahls

$d\lambda_M$ = Bandbreite des monochromatischen Strahls

$T_k(\lambda_0)$ = Transmission eventuell vorhandener Kollimatoren und Reflektivität des Monochromator-Kristalls

$A(\lambda_0, \vartheta)$ = Absorptionsfaktor der Probe

Der Gleichung III-11 entsprechende Ausdruck für den inkohärent-elastischen Untergrund beim DAS-Experiment lautet:

$$dI_{\text{ink-el.}}^{\text{DAS}}(\vartheta) = \Phi_0 \cdot \Phi(\lambda_0) d\lambda_M \cdot T_k(\lambda_0) \cdot \varepsilon(\lambda_0) \cdot A(\lambda_0, \vartheta) \cdot \frac{g'}{g} \cdot \frac{V_P}{V} \cdot \sigma_{\text{elast.}}^{\text{inkoh.}} \cdot \Delta\Omega_P \cdot \Delta\Omega_D \quad \text{III-15}$$

Durch die Wahl der Wellenlänge des Monochromators ist beim DAS-Spektrometer die Intensität der Bragg-Reflexe im wesentlichen bestimmt. Im Flugzeit-Experiment wird das gesamte einfallende Reaktorspektrum bei der Streuung verwendet. Man kann also im Prinzip jeden Reflex (h,k,l) durch Veränderung des Streuwinkels bei jeder Wellenlänge zwischen $\lambda = 0$ ($2\vartheta = 0^\circ$) und $\lambda = 2d_{hkl}$ ($2\vartheta = 180^\circ$) messen und dessen Intensität entsprechend Gleichung III-9 durch geeignete Wahl von 2ϑ optimal machen.

Das "effektive" Reaktorspektrum $\Phi(\lambda) \cdot \lambda^4$, das in die zuletzt genannte Gleichung für die Intensität eines Bragg-Reflexes eingeht, ändert sich im Gegensatz zum Reaktorspektrum, z.B. einer Maxwell-Verteilung, über einen weiten Wellenlängenbereich von etwa $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ bis etwa $\lambda = 6 \text{ \AA}$ nur wenig. Dadurch hat man die Möglichkeit, in einer Messung zusätzlich zu einem optimal einge-

stellten Reflex mehrere andere mit fast maximal verfügbarer Intensität zu messen.

Der Untergrund durch inkohärent-elastische Streuung zeigt beim Pulver-Diffraktometer einen glatten Verlauf, der auf Grund der Winkelabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors im inkohärenten Wirkungsquerschnitt zu größeren Streuwinkeln hin leicht abfällt, siehe z.B. Maetz /32/. Im Flugzeit-Experiment ist der inkohärent-elastische Untergrund, abgesehen von wellenlängen- und winkel-abhängigen Korrekturfaktoren, proportional zur Wellenlängenverteilung der auftreffenden Neutronen und damit stark wellenlängenabhängig.

Bei der Streuung mit einem DAS-Spektrometer hat man immer neben der Monochromatorwellenlänge λ_0 auch die höheren Ordnungen im einfallenden Strahl, deren Reflexe die eigentliche Messung stören. Man kann den Einfluß der höheren Ordnungen durch geeignete Wahl der Wellenlänge ($\lambda_0 \approx 1 \text{ \AA}$) gering halten oder durch aufwendige zusätzliche Monochromatoren unter Intensitätsverlust fast völlig eliminieren. Bei der TOF-Methode tritt diese prinzipielle Schwierigkeit nicht auf, da die höheren Ordnungen ihren verschiedenen Wellenlängen entsprechend in unterschiedlichen Flugzeitkanälen registriert werden.

Durch die simultane Messung aller beobachtbaren Reflexe bei der Flugzeit-Methode kann der Experimentator leicht entscheiden, wann die gewünschte Genauigkeit erreicht ist. Dies kann unter Umständen einen erheblichen Meßzeitgewinn bringen. Ein solches Experiment läßt sich auch einfach automatisieren und von einem Prozeßrechner steuern, indem man z.B. on-line ständig die Intensitäten des größten und des kleinsten Peaks im Spektrum bestimmt und die Messung beendet, wenn sich das Intensitätsverhältnis nicht mehr ändert.

Gleichzeitig macht die TOF-Methode unabhängig von Flußschwankungen des Reaktors - vorausgesetzt, daß die Form des Reaktorspektrums sich dabei nicht ändert - so daß man vom Meßprinzip her auf ein Monitorsystem zur Korrektur dieser Variationen verzichten kann.

Als weiterer Vorteil der Flugzeit-Methode ist die konstante Geometrie der Meßapparatur anzusehen. Experimente mit komplizierten Targetanordnungen wie Magneten, Kryostaten, Hochtemperaturöfen und Hochdruckkammern /33/ lassen sich zum Teil wesentlich vereinfachen. Weiterhin kann man bei konstantem Streuwinkel einen großen Teil des zum Streuwinkel 2θ gehörenden Debye-Scherrer-Kegels mit Flugzeitdetektoren bedecken. Diese verhältnismäßig einfache Erweiterung führt ebenfalls zu einem erheblichen Intensitätsgewinn.

Ein wesentlicher Nachteil bei der Bestimmung von Strukturfaktoren aus einem TOF-Experiment liegt darin, daß die spektrale Verteilung der einfallenden Neutronen bekannt sein muß. Dies bedeutet zusätzlichen Meßaufwand und möglicherweise weitere Fehlerquellen durch die notwendigen Korrekturen. Weiterhin sind Absorptions- und Streuquerschnitte für eine definierte Energie, wie sie beim DAS verwendet wird, meistens besser bekannt als für einen ganzen Wellenlängenbereich, wie er beim TOF-Experiment benutzt wird. Dadurch werden die wellenlängenabhängigen Korrekturen auf Absorption und Extinktion in der Probe sowie auf Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors schwieriger.

Als weiterer Nachteil ist anzusehen, daß der mechanische Aufbau eines TOF-Spektrometers durch die hochtourigen Chopper-Systeme komplizierter ist als der eines DAS-Spektrometers. Dazu kommt noch die aufwendigere Elektronik zur Datenregistrierung.

Das pseudostatistisch gepulste Flugzeit-Experiment erfordert noch größeren Aufwand, um die hohen Anforderungen an Drehzahl und deren Kurz- und Langzeit-Stabilität zu erfüllen, ohne die exakte Messungen nicht möglich sind.

Da man aus den direkt gemessenen Flugzeit-Spektren keine Informationen unmittelbar entnehmen kann, ist weiterhin zum sinnvollen Betrieb unbedingt ein on-line Computer notwendig, der die Kreuzkorrelation von Detektor-Zählrate mit der Signalfunktion des Choppers berechnet.

IV. Experiment-Aufbau und Datenreduktion

IV-1 Apparatur

Zur Untersuchung der kohärent-elastischen Streuung von Neutronen wurde am Kanal R1 des Reaktors FR2 im Kernforschungszentrum Karlsruhe ein Flugzeit-Diffraktometer mit einem pseudostatistischen Chopper aufgebaut. Wegen des großen Platzbedarfs des Experiments wurde dieser Strahlkanal als Standort ausgewählt, obwohl das austretende Reaktorspektrum wegen seines verhältnismäßig hohen Anteils an epithermischen Neutronen sicherlich nicht optimal ist.

Das Schema der experimentellen Anordnung ist in Abb. 5 dargestellt.

Um den ausgenutzten Strahlquerschnitt auf die Abmessungen des Chopperschlitzes zu reduzieren, passieren die aus dem Reaktorkollimator austretenden Neutronen einen Grobkollimator aus einer Borcarbid/Araldit-Mischung und treffen anschließend auf die Chopperscheibe. Durch den Chopper, dessen Drehachse parallel zur Flugrichtung der Neutronen ist, wird dem weißen Reaktorstrahl eine pseudostatistische Pulsfolge aufgeprägt.

Konstruktion, Aufbau und Antrieb des Choppers findet man bei Gompf /7/ ausführlich beschrieben.

Der modulierte Neutronenstrahl durchläuft einen Flugkanal aus Blei und trifft im Abstand von 3.95 m auf die Streuprobe. Vor der Probe wird der Strahlquerschnitt durch einen Grobkollimator aus Blei und einem Borsäure/Araldit-Gemisch wieder eingeengt, um den Untergrund von γ -Strahlen und schnellen Neutronen möglichst weit zu reduzieren.

Nach der Streuung an der Probe werden die Neutronen unter dem eingestellten Streuwinkel von einem senkrecht auf der Streuebene stehenden He^3 -Hochdruckzählrohr registriert. Zur Abschirmung gegen den Hallenuntergrund ist der Detektor in einem Kasten aus Boral und Cadmium untergebracht.

Das Arbeiten mit dem direkten Reaktorstrahl erforderte eine massive Abschirmung der ganzen Apparatur, vor allem auch des

sekundären Flugwegs zwischen Probe und Detektor mit Blei und borsäurehaltigen Paraffin-Steinen, um möglichst wenig unerwünschten Untergrund zu produzieren bzw. diesen weitgehend zu unterdrücken.

Der Spektrometerarm ist um die Streuprobe als Mittelpunkt drehbar gelagert. Das Zählrohr ist auf einer Schiene auf diesem Arm befestigt, so daß der sekundäre Flugweg leicht variiert werden kann. Trotz der umfangreichen und schweren Abschirmungen ist das Spektrometer sehr flexibel aufgebaut. Streuwinkel zwischen $2\theta = 30^\circ$ und $2\theta = 160^\circ$ sowie Flugwege zwischen 5.00 m und 7.50 m lassen sich leicht einstellen, um deren Einfluß auf Intensität und Auflösung von Bragg-Reflexen zu untersuchen.

Der Startpunkt für die Flugzeitmessung wird von einer in die Chopperscheibe eingelassenen Eisen-Nickel-Nadel geliefert, die an einem magnetischen Tonabnehmer-System vorbeiläuft. Die im Detektor nachgewiesenen Neutronen werden entsprechend ihrer Flugzeit im Flugzeitanalysator registriert.

Durch vorhergehende Untersuchungen hatte es sich als zweckmäßig herausgestellt, das auf die Probe einfallende Reaktorspektrum ständig zu messen, um auf dessen Schwankungen während der Meßzeit korrigieren zu können. Aus diesem Grund mißt eine niedrig empfindliche Spaltkammer im direkten Strahl vor der Probe (am Ausgang des Grobkollimators) parallel zu dem Streuspektrum das Flugzeitspektrum der einfallenden Neutronen über den ganzen Strahlquerschnitt, das ein Maß für das Reaktorspektrum liefert.

Die wichtigsten Daten des TOF-Diffraktometers sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die beiden gemessenen Flugzeitspektren werden on-line von einem Prozeßrechner (TR 86 mit Betriebssystem CALAS 69) über eine Ferndatenleitung übernommen und in einem für das Experiment reservierten Bereich des Kernspeichers akkumuliert.

Der Aufbau eines Spektrums geschieht dabei folgendermaßen: Wenn ein Neutron vom Detektor registriert wird, übergibt der Flugzeitanalysator die der Flugzeit entsprechende Adresse an

Tabelle 1

Daten des Flugzeit-Diffraktometers

<u>Chopper</u>	Zahl der Einheitsschlitze pro Folge	$N = 127$
	Unterteilung des Einheits-schlitzes	$m = 4$
	Breite des Einheitsschlitzes d.h. Drehzahl	$\Delta t = 30 \mu\text{sec}$ $U = 7874 \text{ min}^{-1}$
	Kanalbreite des Flugzeit-analysators	$\tau = 7.5 \mu\text{sec}$
	Flugzeitkanäle pro Spektrum	$m \cdot N = 508$
	Zahl der Folgen auf der Scheibe	2
<u>Flugweg</u>	Chopper - Spaltkammer	$L_0 = 3.30 \text{ m}$
	Chopper - Probe	$L_1 = 3.95 \text{ m}$
	Gesamtflugweg	$L_{\min} = 5.00 \text{ m}$ $L_{\max} = 7.50 \text{ m}$
<u>Streuwinkel</u>	minimaler Streuwinkel	$2\theta_{\min} = 30$
	maximaler Streuwinkel	$2\theta_{\max} = 160$
<u>Spaltkammer</u>	Empfindlichkeit ($E_0 = 25.3 \text{ meV}$)	$\epsilon = 10^{-7}$
<u>He³-Detektor</u>	Durchmesser	$d = 2.54 \text{ cm}$
	aktive Länge	$h = 30 \text{ cm}$
	Fülldruck	$p = 4 \text{ at}$
<u>BF₃-Detektor</u>	Durchmesser	$d = 1.27 \text{ cm}$
	aktive Länge	$h = 6.25 \text{ cm}$
	Fülldruck	$p = 20 \text{ cm}$
<u>Neutronenfluß</u> (integral)	Eintritt Grobkollimator (Chopper)	$\Phi = 2.7 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
	Probenort	$\Phi = 4.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$

den Computer, der den Inhalt der betreffenden Kanaladresse um 1 erhöht. Die Spektren werden durch eine fest verdrahtete Basis-Adressbildung auf verschiedene Kernspeicher-Bereiche gelegt.

Eine Reihe von speziellen Routinen ermöglicht es dem Experimentator am Experimentierort über ein Datensichtgerät mit Befehlstastatur

- die Messung zu starten, zu stoppen oder auf eine bereits vorhandene aufzusetzen,
- die Akkumulation der Spektren live zu verfolgen,
- die Kreuzkorrelation des gemessenen Flugzeitspektrums mit der Signalfunktion des Choppers zu bilden,
- die beendete Messung auf einen Massenspeicher (Magnetplatte, Magnetband) auszugeben,
- alte Messungen, die auf Magnetplatten-Speicher abgelegt sind, zum Vergleich auf dem Bildschirm anzusehen.

Eine genaue Beschreibung der Programme für das pseudostatistisch gepulste Flugzeit-Experiment innerhalb des Betriebssystems CALAS 69 findet man bei /34/.

Der Einsatz eines on-line-Computers für ein TOF-Spektrometer mit einem pseudostatistischen Chopper ist eine Notwendigkeit, da man Größe und Form des gesuchten Spektrums aus der gemessenen Detektorzählrate nicht erkennen kann. Erst die ständige Kontrolle während des Experiments durch Bildung der Kreuzkorrelation erlaubt einen sinnvollen Ablauf der Messungen. Im anderen Fall hätte man das Ergebnis erst Stunden bis Tage nach Beendigung der Messung, was u. U. den Verlust wertvoller Meßzeit zur Folge haben kann.

IV-2 Datenreduktion

Während die Messung läuft, wird vom Betriebssystem in regelmäßigen Zeitabständen (ca. 60 Minuten) das aktuelle Spektrum sequenziell auf Magnetband ausgegeben. Diese Vorsichtsmaßnahme dient dazu, bei plötzlich auftretenden Systemzusammenbrüchen oder Hardwarefehlern das bis dahin akkumulierte Spektrum vor Zerstörung zu retten. Nach Beendigung der Messung werden die beiden Flugzeitspektren vom Benutzer mit dem entsprechenden System-Programm vom Kernspeicher auf Magnetband geschrieben.

Bei einem Prozeßrechner-System mit mehreren angeschlossenen aktiven Teilnehmern wie dem TR 86 - System werden die Meßdaten aller Benutzer auf ein gemeinsames Magnetband ausgegeben. Deshalb werden in wöchentlichem Abstand die Datenbänder auf der Großrechenanlage IBM 370/168 sortiert. Nach dem Sortier-Lauf stehen jedem Benutzer alle Daten, die im abgelaufenen Zeitraum aufgenommen wurden, auf einem separaten Band zur Weiterverarbeitung zur Verfügung.

Die Ergebnisse auf dem benutzereigenen Magnetband werden an der IBM 370/168 weiter ausgewertet:

- (a) Von jedem Spektrum wird mit einer $\{-1,+1\}$ - Signalfunktion die Kreuzkorrelation gebildet.
- (b) Von jedem Flugzeitspektrum (unkorreliert und korreliert) wird eine Plotter-Zeichnung angefertigt.

An Hand dieser Zeichnungen wird eine grobe vorläufige Auswertung vorgenommen, bei der man Aussagen über Auflösungsvermögen der Apparatur, Intensität der Bragg-Reflexe und Parameter des Experiments, hauptsächlich Streuwinkel und Flugweg gewinnt.

Da der Hauptteil der Datenauswertung mit Hilfe der UNIVAC 1108 des Hochschulrechenzentrums der Universität Frankfurt (Main) gemacht werden sollte, wurden die "IBM-Datenbänder" in eine UNIVAC-kompatible Darstellung gebracht (7-Spur Bänder ohne Bandmarken; formatiert beschrieben; feste Blocklängen). Mit einem speziellen Umsetz-Programm werden daraus "UNIVAC-Datenbänder" zur Datensicherung sowie Massenspeicher-Dateien mit Direktzugriff

oder sequentieller Organisation zum ständigen Arbeiten mit verschiedenen Auswerte- und Korrektur-Programmen erzeugt.

Da das Betriebssystem der UNIVAC 1108 (EXEC 8 bzw. OS 1100) sehr benutzerfreundliche, komfortable TIME-SHARING-Möglichkeiten bietet, wurden fast alle Programme zur Datenauswertung auf Dialogverkehr mit dem Zentralrechner im DEMAND-Betrieb über ein UNISCOPE 100 - Terminal umgestellt. Die trotz starker Auslastung des Rechners durch Stapelverarbeitung noch sehr kurzen Reaktionszeiten des Systems ermöglichen sehr effektive Entwicklung und Erprobung von Programmen und anschließende Auswertung der Meßdaten.

Mit dem stark modifizierten Programm EDGA /35/, das eine Gauß-Kurve an die Bragg-Reflexe nach der Methode der kleinsten Quadrate anpaßt, werden Intensitäten, Schwerpunkte und Halbwertsbreiten der Peaks bestimmt. Bei gut aufgelösten Einzelpeaks wird auch das Programm DIFDAT /36/ zur Berechnung der Peak-Parameter eingesetzt. Das DIFDAT-Programm beruht auf einer einfachen statistischen Schätzmethode, siehe z.B. /37/. Es ist deshalb nur für Einzelreflexe verwendbar, während das EDGA-Programm unter bestimmten Voraussetzungen bis maximal siebenfach überlappende Verteilungen analysieren kann.

Es hat sich gezeigt, daß man mit dem EDGA-Programm i.a. Schwerpunkt und Halbwertsbreite von Reflexen gut bestimmen kann, während die Intensitäten vor allem bei schmalen hohen und asymmetrischen Peaks weniger genau berechnet werden. In diesem Fall liefert das DIFDAT-Programm bessere Ergebnisse für die Flächen.

Die notwendigen Korrekturen an den Daten, wie Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors, Absorption in der Probe und Wellenlängenverteilung des Reaktorspektrums, werden in den nachfolgenden Kapiteln ausführlich beschrieben.

V. Test- und Eichmessungen

V-1 Signalfunktion

Mit dem oben beschriebenen pseudostatistisch gepulsten Flugzeit-Diffraktometer wurden zunächst Test- und Eichmessungen gemacht, um Aussagen über die Leistungsfähigkeit der Apparatur zu bekommen und theoretische Vorausrechnungen zu prüfen.

Voraussetzung der pseudostatistischen Flugzeitmethode war nach Kapitel II, daß die Autokorrelationsfunktion der Signalfunktion des Choppers einen δ -funktionsähnlichen Verlauf haben muß, d.h. einen scharfen Peak über einem konstanten Untergrund.

Die Signalfunktion des Choppers kann man auf zwei verschiedene Weisen messen:

- (a) Mit einem Zählrohr im direkten Strahl unmittelbar hinter der Chopperscheibe, da wegen des äußerst geringen Flugwegs an dieser Stelle das transmittierte Reaktorspektrum sich zeitlich praktisch noch nicht aufgefächert hat.
- (b) Durch Bragg-Reflexion der Neutronen an einem Einkristall am Probenort. In diesem Fall erhält man als Zählrate im Detektor das Absorptionsmuster der Chopperscheibe für die reflektierte Wellenlänge.

Wegen der Schwierigkeiten, mit einem Zählrohr im direkten Strahl zu messen (hoher Untergrund durch schnelle Neutronen und γ -Strahlen), wurde die zweite Methode benutzt.

Ein orientierter Kupfer-Einkristall reflektiert unter $2\vartheta = 90^\circ$ Neutronen aus dem einfallenden Reaktorspektrum in das He^3 -Zählrohr.

In Abb. 6a ist das Ergebnis der Messung dargestellt. Die Kreuzkorrelation der Detektor-Zählrate (Abb. 6a) mit der theoretischen $\{-1, +1\}$ -Rechteck-Signalfunktion (Abb. 6b) zeigt in Abb. 6c den erwarteten Bragg-Reflex und im wesentlichen einen konstanten unkorrelierten Untergrund. In Abb. 6d ist zum Vergleich die

Autokorrelationsfunktion der verwendeten theoretischen Signalfunktion dargestellt. Die unterschiedliche Lage der Peaks in den Autokorrelationsfunktionen 6c bzw. 6d erklärt sich durch die endliche Flugzeit der Bragg-reflektierten Neutronen und eine Phasenverschiebung der Chopper-Signalfunktion gegenüber der theoretischen Signalfunktion.

Die Messung zeigt, daß das Absorptionsmuster auf der Chopperscheibe die gewünschte pseudostatistische Modulation des Strahls bewirkt.

Wegen der endlichen Breite des Chopper-Eintrittsfensters sollte die Rechteck-Funktion eigentlich durch eine realistischere Trapez-Funktion ersetzt werden. Es ist jedoch gezeigt worden, daß die wesentlichen statistischen Informationen schon in der theoretischen Rechteck-Folge zu finden sind /20/. Deshalb verändert die Kreuzkorrelation mit der $\{-1,+1\}$ -Folge nicht den Inhalt des gemessenen Spektrums. Bei Verwendung der Trapezfunktion ändern sich nur die Halbwertsbreite der Reflexe im Korrelationsspektrum und der statistische Fehler als Folge der zusätzlichen Faltung der Signalfunktion auf der Chopperscheibe mit der Durchlaßfunktion des Eintrittsfensters. Die Differenzen in den Ergebnissen bei Verwendung beider Signalfunktionen sind jedoch gering /7/, so daß man sich auf ein Auswerteverfahren beschränken kann.

Da die Rechteckfunktion auch im Hinblick auf on-line Korrelation im Computer während des Experiments vorteilhaft ist, wurden alle Messungen mit dieser Signalfunktion ausgewertet.

V-2 Eichung der Apparatur

Zur genauen Auswertung der Flugzeitspektren ist es unbedingt notwendig, sowohl die Längen der Flugwege der Neutronen als auch den jeweiligen Streuwinkel genau zu kennen.

Diese Forderung ergibt sich z.B. aus Gleichung III-9 für die Intensität eines Bragg-Reflexes. Da in diese Formel die Wellenlänge λ mit der vierten Potenz eingeht, würden kleine Fehler in λ sich bei der Auswertung stark bemerkbar machen.

Während der Flugweg zwischen Chopper und Detektor noch mit annehmbarer Genauigkeit, relativer Fehler etwa 0.5%, z.B. mit einem Maßband beim Aufbau des Experiments ausgemessen werden kann, ist die genaue Bestimmung des jeweiligen eingestellten Winkels bedeutend schwieriger, wenn man nicht mit sehr aufwendigen optischen oder elektro-optischen Verfahren wie Winkelkodierern, Teilkreisen, Theodolithen usw. arbeitet.

Bei Planung des Experiments wurde bewußt auf solche Methoden verzichtet, um den Aufbau möglichst einfach zu halten. Statt dessen wurde ein Verfahren entwickelt, das aus den kohärent-elastischen Streuspektren eine einfache Bestimmung der gesuchten Größen erlaubt.

Aus der Bragg-Gleichung ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Flugzeit t_{hkl} und dem Abstand d_{hkl} der reflektierenden Netzebenenschar:

$$t_{hkl} = C \cdot L \cdot \sin \vartheta \cdot d_{hkl} + \delta \quad \text{V-1}$$

C = apparative Konstante

δ = Nullpunktverschiebung der Flugzeit-Skala

Durch Anpassung einer Geraden nach der Methode der kleinsten Quadrate an die gemessenen Flugzeiten und die zugehörigen Netzebenenabstände eines Spektrums erhält man unmittelbar die Nullpunktverschiebung δ und das Produkt von Flugweg L und dem Sinus des Streuwinkels ϑ aus der Steigung der Geraden.

Aus einem zweiten Flugzeitspektrum bei gleichem Winkel, jedoch verschiedenem Flugweg, erhält man nach derselben Methode einen weiteren Wert für den Anstieg der Geraden.

Wenn der Wegunterschied zwischen den beiden Einstellungen bekannt ist, können aus den Geradensteigungen sowohl Streuwinkel als auch die Flugwege bestimmt werden.

Das Verfahren läßt sich natürlich auch auf den anderen Fall, konstanter Flugweg und verschiedene Streuwinkel mit bekannter Differenz, anwenden. Wegen größerer Schwierigkeiten bei der Winkelmessung ist jedoch i.a. die zuerst genannte Methode vorzuziehen. Auch vom Standpunkt der Numerik aus erscheint das erste Verfahren vorteilhafter, da im anderen Fall die Differenzen der Sinus der Bragg-Winkel in die Rechnung eingehen, die vor allem bei größeren Streuwinkeln sich nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Aus den Streuspektren bekannter Substanzen wurden mit Hilfe des Gauß-Fit-Programms EDGA sowie des Programms DIFDAT die Schwerpunktlagen von Reflexen bestimmt. Beide Programme lieferten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte.

Bei der Zuordnung der Peaks zu den verschiedenen Netzebenen-scharen erwies sich das Programm SINESP /38/ als sehr nützlich, das u.a. für vorgegebene Kristallstruktur und Experimentparameter Lage und relative Intensitäten von Bragg-Reflexen im Flugzeitspektrum berechnet. Auf Wunsch wird eine Plotter-Zeichnung erzeugt, so daß man durch Übereinanderlegen von simuliertem und gemessenem Spektrum die Zuordnung der Reflexe vornehmen kann.

Automatische Indizier- und Verfeinerungsprogramme, wie sie für DAS-Pulverbeugungsaufnahmen bekannt sind, z.B. /39/, existieren für TOF-Spektren noch nicht. Sie scheinen noch nicht sinnvoll zu sein, solange z.B. das Problem des Überlapps noch große Schwierigkeiten bereitet.

Mit dem oben beschriebenen Verfahren erhält man aus den gemessenen Flugzeiten und den bekannten Netzebenenabständen (Gitterkonstanten nach Wyckhoff /40/) für alle Spektren eine Nullpunkts-

verschiebung $\delta = 93.5 \pm 0.1$ Kanäle. Die verschiedenen Werte für die eingestellten Streuwinkel und Flugwege findet man bei den jeweiligen Streuspektren in den folgenden Kapiteln. Die maximalen Fehler für den Streuwinkel und den Flugweg betragen $\Delta(2\vartheta) = 0.5^\circ$ bzw. $\Delta(L) = 2$ cm. Sie liegen damit innerhalb der Fehlerbreite, die hauptsächlich durch die Zeitauflösung des Choppers und die relativ grobe Kollimation im Experiment bedingt ist.

Genauere Werte für 2ϑ und L wurden mit dieser Methode durch Verwendung von Einkristallen als Streuproben erreicht, wo zwischen der einem Reflex zugeordneten Flugzeit und den gleichzeitig meßbaren höheren Ordnungen besonders einfache Beziehungen gelten. Ein weiterer Vorteil der Einkristall-Proben ist, daß man durch geeignete Wahl von Streuwinkel und reflektierender Netzebene die Zahl der Peaks im Spektrum steuern kann, so daß Schwierigkeiten bei der Datenauswertung durch überlappende Reflex-Gruppen entfallen.

V-3 Auflösungsvermögen des TOF-Diffraktometers

Das Auflösungsvermögen D eines TOF-Experiments ist nach Buras /41/ für einen bestimmten Reflex definiert als

$$D_{hkl} = \frac{|\Delta\lambda|}{\lambda_{hkl}} \quad \text{V-2}$$

In dieser Definition ist $\Delta\lambda$ die Halbwertsbreite (FWHM) des Bragg-Reflexes von der Netzebenenenschar (h,k,l) beim Winkel ϑ_{hkl} . Da der Streuwinkel $2\vartheta_{hkl}$ bei der Flugzeit-Methode fest ist, ergibt sich nach der Bragg-Gleichung ebenfalls:

$$D_{hkl} = \frac{|\Delta d|}{d_{hkl}} \quad \text{V-3}$$

Unsicherheiten bei der Messung der Wellenlänge λ bzw. des Netzebenenabstands d ergeben sich hauptsächlich aus Fehlern in der Zeitmessung und der Bestimmung des Streuwinkels.

Als Maß für den Fehler verwendet man die Varianzen bzw. Halbwertsbreiten (FWHM) der Verteilungsfunktion für die verschiedenen Fehlerbeiträge, da diese - stochastische Unabhängigkeit der einzelnen Anteile vorausgesetzt - additiv sind.

Für die gesamte Auflösung im TOF-Experiment gilt somit:

$$D_{\text{hkl}} = \left(\frac{\Delta t}{t} \right)_{\text{tot}} = \left\{ \left(\frac{\Delta t}{t} \right)_{\text{Zeit}}^2 + \left(\frac{\Delta t}{t} \right)_{\text{Geom.}}^2 \right\}^{1/2} \quad \text{V-4}$$

Zur Flugzeitungenauigkeit tragen neben der Pulsbreite, die beim pseudostatistischen Chopper durch die Halbwertsbreite $t_{y1/2}$ der Autokorrelationsfunktion ϕ gegeben ist, weiterhin die Flugwegunsicherheit in der Probe ΔL_{Probe} sowie im Detektor $\Delta L_{\text{Det.}}$ bei. Für den Zeitanteil der Auflösung erhält man:

$$D_{\text{Zeit}}^2 = \left(\frac{\Delta t}{t} \right)_{\text{Zeit}}^2 = \left(\frac{t_{y1/2}}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\text{Probe}}^2 + \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\text{Det.}}^2 \quad \text{V-5}$$

L = Gesamtflugweg der Neutronen

Der Winkelanteil am Auflösungsvermögen läßt sich durch Differentiation der Bragg-Gleichung folgendermaßen darstellen:

$$D_{\text{Geom.}}^2 = \left(\frac{\Delta t}{t} \right)_{\text{Geom.}}^2 = \cot^2 \vartheta (\Delta \vartheta)^2 \quad \text{V-6}$$

Der Fehler $\Delta \vartheta$ im Streuwinkel wird bestimmt durch die Kollimation zwischen Chopper bzw. Probe und Detektor, d.h.

$$\Delta \vartheta = \left\{ \alpha_1^2 + \alpha_2^2 \right\}^{1/2} \quad \text{V-7}$$

mit
$$\alpha_1 = \frac{b_{\text{chopper}} + b_{\text{probe}}}{L_1}$$

V-8

und
$$\alpha_2 = \frac{b_{\text{probe}} + b_{\text{Det.}}}{L_2}$$

L = Entfernung Chopper - Probe

L = Entfernung Probe - Detektor

Bei der Ableitung der Gleichungen V-6 bzw. V-7 wurde nur der Einfluß der horizontalen Divergenz berücksichtigt. Die vertikale Divergenz, die beim Pulver-Diffraktometer mit betrachtet werden muß /42/, wird vernachlässigt, da ihr Beitrag zum Auflösungsvermögen, siehe z.B. /27/, in diesem Experiment mit maximal 0.5% bei Streuung in Vorwärtsrichtung gegenüber den angeführten Effekten sehr gering ist.

Wenn der Fehler der Zeitmessung aus der Autokorrelationsfunktion einer experimentell gemessenen Signalfunktion bestimmt wird, enthält er außer der Halbwertsbreite $t_{y_{1/2}}$ auch noch die Anteile der endlichen Kanalbreite τ des Vielkanalers und des Zählrohr-Jitters an der Zeitauflösung, die zu dem theoretischen Wert von $t_{y_{1/2}}$ /7,19/ sonst noch addiert werden müßten.

Da die effektive Breite des Fensters vor dem Chopperschlitz die Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion beeinflusst, wurde für die Berechnung der Auflösungsfunktion der experimentell bestimmte Wert von $t_{y_{1/2}}$ benutzt.

In Tabelle 2 sind die wesentlichen konstanten Parameter aufgeführt, die das Auflösungsvermögen der TOF-Apparatur bestimmen.

Tabelle 2

Daten zum Auflösungsvermögen des TOF-Diffraktometers

Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion	$t_{y_{1/2}} = 36 \mu\text{sec}$
Flugwegunsicherheit Probe	$L_{\text{Probe}} = 2 \text{ cm}$
Flugwegunsicherheit Detektor	$L_{\text{Det.}} = 2.5 \text{ cm}$
Breite Chopper-Fenster	$b_{\text{chopp.}} = 0.4 \text{ cm}$
Breite Probe	$b_{\text{Probe}} = 2 \text{ cm}$
Breite Detektor	$b_{\text{Det.}} = 0.5 \text{ cm}$

Für eine Reihe von Spektren wurden nach den im vorigen Abschnitt beschriebenen Methoden die jeweiligen Gesamtflugwege und Streuwinkel bestimmt. Mit diesen Werten und den in Tabelle 2 angegebenen Parametern wurde das Auflösungsvermögen des TOF-Diffraktometers in Abhängigkeit von Flugweg und Streuwinkel berechnet.

In den Abbildungen 7 bis 9 ist das Auflösungsvermögen der Apparatur als Funktion des Netzebenenabstands aufgetragen. Eine andere Art der Darstellung findet man in Abb. 10; dort ist für verschiedene Bragg-Reflexe das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit vom Streuwinkel angegeben.

In die theoretischen Kurven in den erwähnten Abbildungen sind die experimentell ermittelten Halbwertsbreiten von Pulver-Reflexen eingezeichnet, die von den Auswertprogrammen EDGA bzw. DIFDAT berechnet werden.

Aus den Darstellungen sieht man, daß berechnete und gemessene Auflösung in allen Fällen gut übereinstimmen. Die Fehler der experimentellen Daten liegen praktisch überall innerhalb der Zeichengenauigkeit.

In Abb. 10 findet man weiterhin eine Kurve, die den Geometrieanteil am Auflösungsvermögen als Funktion des Streuwinkels 2θ beschreibt. Es zeigt sich, daß über weite Bereiche des Streuwinkels der Zeitanteil am Auflösungsvermögen überwiegt. Dies ist bedingt durch das verhältnismäßig breite Chopper-Fenster verbunden mit der relativ niedrigen Drehzahl der Scheibe, die beide die Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion bestimmen. Nur für Werte $2\theta \leq 70^\circ$ gibt der Geometrieanteil einen nennenswerten Beitrag zum Gesamtauflösungsvermögen der Apparatur.

Zum Vergleich zwischen TOF- und DAS-Anlagen ist in Abb. 11 das Auflösungsvermögen von verschiedenen Pulver- bzw. Flugzeit-Diffraktometern als Funktion des Netzebenenabstands aufgetragen.

Die Kurve für das 2-Kreis-Diffraktometer D 3 am FR2 wurde nach den bei Cagliotti /43/ angegebenen Formeln mit den in /32/ bestimmten Werten berechnet. Die Daten für die anderen Appara-

turen findet man bei /44,45/.

Aus den Darstellungen ist ersichtlich, daß das TOF-Spektrometer bei großen Netzebenenabständen ein besseres Auflösungsvermögen als die konventionelle DAS-Methode aufweist. Im Bereich zwischen $1 \text{ \AA}$ und $2 \text{ \AA}$ sind die beiden Verfahren etwa gleichwertig, während für kleinere d-Werte das Kristall-Spektrometer überlegen ist.

V-4 Korrekturen

Da bei dem TOF-Diffraktometer das gesamte vom Chopper transmittierte Reaktorspektrum auf die Probe einfällt, gehen in die Gleichung für die Intensität eines Bragg-Reflexes (Gleichung III-9) die wellenlängenabhängigen Streu- und Absorptionsquerschnitte der Probensubstanzen und der für die Neutronen-Detektoren verwendeten Stoffe ein. Man muß also die Meßdaten auf die Energie- und Winkelabhängigkeit korrigieren, um daraus z.B. Aussagen über Strukturfaktoren, Debye-Waller-Koeffizienten usw. zu gewinnen.

V-4a Ansprechwahrscheinlichkeit der Detektoren

Als Detektoren für die Neutronen wurden bei Messungen im direkten Strahl bei voller Reaktorleistung eine niedrig empfindliche Spaltkammer von der Fa. LND und ein abgereichertes BF_3 -Zählrohr der Fa. Wood verwendet. Durch den Einsatz des BF_3 -Detektors zur Messung des einfallenden Reaktorspektrums parallel zur Spaltkammer war ein Vergleich des Wirkungsquerschnitts der Spaltkammer mit dem sehr gut bekannten $1/v$ - Absorptionsquerschnitt von Bor möglich.

Für die Ansprechwahrscheinlichkeit $\epsilon(\lambda)$ der Spaltkammer gilt:

$$\epsilon(\lambda) = 1 - \exp \left\{ -N_a \cdot \sigma_a(\lambda) \cdot x_a \right\}$$

N_a = Zahl der Atome/cm³ im Absorber

x_a = Dicke der Absorberschicht

$\sigma_a(\lambda)$ = wellenlängenabhängiger Absorptionsquerschnitt

Absorption und Streuung der Neutronen durch das Wandmaterial (Aluminium) wurden in Gleichung V-9 vernachlässigt, da diese den Verlauf der Empfindlichkeitskurve praktisch nicht verändern.

Als Detektor für die gestreuten Neutronen wurde ein He³-Proportionalzählrohr der Fa. Reuter-Stokes verwendet (Daten aller Detektoren siehe Tabelle 1). Da sowohl das BF₃- als auch das He³-Zählrohr mit der Achse senkrecht zur Strahlrichtung bzw. Streuebene benutzt wurden, gilt für deren Nachweiswahrscheinlichkeit $\epsilon(\lambda)$:

$$\epsilon(\lambda) = \exp[-N_w \cdot \sigma_{\text{tot}w}(\lambda) \cdot x_w] \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{R} \int_0^R \exp[-2N_a \sigma_a(\lambda) \cdot (R^2 - x^2)] dx \right\} \quad \text{V-10}$$

R = Radius des Zählrohrs

$\sigma_{\text{tot}}(\lambda)$ = totaler Wirkungsquerschnitt

Index W = Zählrohrwand

Verluste durch Streuung der Neutronen im Füllgas sind so gering, daß sie nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Bei der Ableitung von Gleichung V-10 müßte eigentlich über das Zählrohrvolumen integriert werden. Wegen der im Experiment vorkommenden geringen Divergenzen erscheint die Vereinfachung zu einem ebenen Problem in praktisch allen vorkommenden Fällen gerechtfertigt.

Die Daten für die wellenlängenabhängigen Wirkungsquerschnitte von Uran, Bor, Helium und den Wandmaterialien (Aluminium, Eisen, Kupfer) wurden /46/ und /47/ entnommen. Falls Abweichungen vom $1/v$ - Gesetz vorlagen, wurden diese bei den Rechnungen explizit berücksichtigt. Dies war vor allem bei Uran (Spaltkammer) in

der Nähe der ersten Resonanz notwendig ($E_0 = 0.285 \text{ eV} = 0.536 \text{ \AA}$ bei U^{235}).

In den Abb. 12 und 13 ist die Ansprechwahrscheinlichkeit der verwendeten Detektoren als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Beim He^3 -Zählrohr sind die Empfindlichkeitskurven für mehrere Drücke aufgetragen, um einen Überblick über die Änderungen des Kurvenverlaufs bei Variation des Fülldrucks zu bekommen. Wie aus Abb. 13 hervorgeht, ändert sich die Nachweiswahrscheinlichkeit des He^3 -Hochdruckdetektors ganz erheblich als Funktion des Drucks. Für die niedrig empfindliche Spaltkammer bzw. das BF_3 -Zählrohr bewirkt eine Änderung dieses Parameters nur eine Parallelverschiebung der Empfindlichkeitskurve, aber keine Veränderung des Kurvenverlaufs.

V-4b Absorption in der Probe

Die meisten Elemente absorbieren Neutronen so stark, daß beim TOF-Experiment durch die wellenlängenabhängige Absorption in der Probe die Intensitätsverhältnisse von zwei Bragg-Reflexen z.B. merklich verändert werden. Aus diesem Grund muß bei Flugzeitspektren praktisch immer die energie- und winkelabhängige Absorption durch die Probensubstanzen berücksichtigt werden.

Im Fall einer flachen Probe läßt sich der Absorptionsfaktor für die beiden Stellungen "Transmissions-" bzw. "Reflexionsgeometrie" analytisch angeben /48,49/:

$$\text{Transmission:} \quad A_T(\lambda, \vartheta) = \exp \left\{ -N \cdot \sigma(\lambda) \cdot d / \cos \vartheta \right\} \quad \text{V-11}$$

$$\text{Reflexion:} \quad A_R(\lambda, \vartheta) = \frac{1 - \exp \left\{ -2N \cdot \sigma(\lambda) \cdot d / \sin \vartheta \right\}}{2N \cdot \sigma(\lambda) \cdot d / \sin \vartheta} \quad \text{V-12}$$

d = Probendicke

Für zylinderförmige Proben kann man unter den gleichen Vereinfachungen wie bei der Empfindlichkeitskorrektur von Zählrohren (Gleichung V-10) die Integration über das Probenvolumen auf ein Integral über den Probenquerschnitt reduzieren. Für den Absorptionsfaktor ergibt sich somit folgender Ausdruck:

$$A(\lambda, \vartheta) = \frac{1}{\pi R^2} \int_{-R}^{+R} \int_{-\sqrt{R^2-x^2}}^{+\sqrt{R^2-x^2}} \exp \left\{ -N \cdot \sigma(\lambda) \cdot [n_1(x, y) + n_2(x, y)] \right\} dy dx \quad \text{V-13}$$

R = Radius der Probe

$$n_1(x, y) = \sqrt{R^2 - x^2} - y$$

$$n_2(x, y) = \sqrt{R^2 - (x \cos 2\vartheta + y \sin 2\vartheta)^2} + (-x \sin 2\vartheta + y \cos 2\vartheta)$$

Bei chemischen Verbindungen gehen die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Atomsorten additiv in den Absorptionsquerschnitt der Probe ein. Entscheidend bei der Berechnung der Absorption, vor allem bei starken Absorbern, ist die relative Packungsdichte s'/s der Pulverprobe, mit der die normale Dichte der Substanz zu wichten ist.

In den Abbildungen 14 bis 16 ist der Verlauf des Absorptionsfaktors für eine Flachprobe aus Vanadium und Zylinderproben aus den hochabsorbierenden Substanzen CsCl und LiD in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Bei den gewählten Winkelwerten ($2\vartheta = 31.8^\circ; 89.6^\circ; 148.6^\circ$) wurden u.a. Streuspektren dieser Proben aufgenommen (siehe Kapitel VI). Diese Einstellungen entsprechen ungefähr dem Minimum, Maximum und Mittelwert der mit dieser Apparatur realisierbaren Streuwinkel; sie vermitteln also einen guten Überblick über den Verlauf und die Größe der anzubringenden Absorptionskorrekturen.

Bei der Vanadium-Flachprobe (Abb. 14) sieht man deutlich, daß zu jedem Streuwinkel eine optimale Probenstellung gehört, nämlich Transmission bei kleinen Werten (Vorwärtsstreuung) und Reflexion bei großen Werten (Rückstreuung). Nur bei etwa $2\vartheta = 90^\circ$ unterscheiden sich die beiden Positionen nicht so stark. Für Zylinderproben zeigt sich allgemein, daß die Absorption zu

großen Winkeln hin kleiner wird, d.h. die Rückstreuung begünstigt ist.

Der Absorptionsfaktor nach Gleichung V-13, wie auch schon die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Detektors (Gleichung V-10), ist nicht mehr in geschlossener Form darstellbar. Man muß deshalb entweder die Integrale durch Reihenentwicklung näherungsweise lösen oder aber mit den vorliegenden Integranden für jeden λ -Wert durch numerische Quadratur berechnen.

In dieser Arbeit wurde der zweite Weg gewählt. Ein Vergleich der auf diese Weise berechneten Absorptionsfaktoren der Probe mit den durch Reihenentwicklung /48,49/ bestimmten Werten ergibt nur geringfügige Unterschiede, die durch Abbrucheffekte und Rundungsfehler verursacht sein dürften.

Für alle beschriebenen Korrekturen wurden spezielle Computerprogramme entwickelt. Besonderer Wert wurde dabei auf hohe Rechengeschwindigkeit ohne Verlust an Genauigkeit gelegt, da jeder einzelne Kanal des Flugzeitspektrums mit diesen Werten korrigiert werden muß. Bei den numerischen Integrationen wurden z.B. statt der meistens üblichen Gauß'schen Quadraturformeln Tschebyscheff-Quadraturen /50/ verwendet, die wegen gleicher Gewichtungsfaktoren an allen Stützstellen bis zu 50% Ersparnis an Rechenzeit bringen. Dadurch gelang es, die aufwendige Auswertung der gemessenen Flugzeitspektren mit wesentlich verringerten Rechenzeiten durchzuführen.

V-5 Reaktorspektrum

Von entscheidender Bedeutung bei der Auswertung der Flugzeitspektren in bezug auf Kristallstruktur-Eigenschaften ist die sehr genaue Kenntnis des auf die Probe einfallenden Reaktorspektrums $\Phi(\lambda)$. Dies ist wiederum aus Gleichung III-9 für die Intensität eines Bragg-Reflexes ersichtlich.

Es gibt drei Möglichkeiten, die spektrale Verteilung der einfallenden Neutronen zu bestimmen:

- (a) Messung der Flugzeitverteilung der Neutronen mit einem Detektor im direkten Strahl
- (b) Messung der Wellenlängenverteilung der inkohärent-elastisch gestreuten Neutronen mit einem rein inkohärenten Streuer
- (c) Berechnung diskreter Punkte des Spektrums aus den Intensitäten kohärent-elastisch gestreuter Neutronen.

Die erste Methode liefert nach Subtraktion des Untergrunds von schnellen Neutronen durch eine Cd-Differenzmessung und anschließender Korrektur auf Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors sowie Absorption und Streuung in der Luft direkt das auf die Probe einfallende Neutronenspektrum.

Beim zweiten Verfahren wird ausgenutzt, daß bei der inkohärent-elastischen Streuung der Wirkungsquerschnitt praktisch nicht wellenlängenabhängig ist. Dazu kommt noch, daß im Gegensatz zur kohärent-elastischen Streuung wegen der fehlenden Impulsauswahlregel die Neutronen isotrop gestreut werden. Als Meßergebnis erhält man auch in diesem Fall nach Subtraktion des Untergrunds und Korrektur auf alle energie- und winkelabhängigen Faktoren die Flugzeitverteilung der einfallenden Neutronen.

Die letzte Methode gestattet die Berechnung von einzelnen Punkten aus den Intensitäten von Bragg-Reflexen nach Gleichung III-9. Bei bekannter Kristallstruktur erhält man nach entsprechenden Korrekturen Werte des Reaktorspektrums an den jeweiligen Stellen.

Wegen der geringen Dicke der Chopperscheibe, des verhältnismäßig breiten Einheitsschlitzes und der schwachen Kollimation ist die Transmissionsfunktion $T(\lambda)$ (siehe Gleichung III-3) nahezu wellenlängenunabhängig, so daß das Spektrum der einfallenden Neutronen ein direktes Maß für das Reaktorspektrum ist.

Wie schon in Kapitel IV erwähnt, ist das Experiment so geplant worden, daß eine niedrig empfindliche Spaltkammer im direkten

Strahl vor der Probe ständig das auffallende Reaktorspektrum parallel zu den Streuspektren mißt.

Es wäre wünschenswert, das He^3 -Zählrohr, das zur Registrierung der gestreuten Neutronen dient, auch zur Messung von $\Phi(\lambda)$ im direkten Strahl einsetzen zu können, weil man sich dann die Empfindlichkeitskorrektur der Streuspektren sparen könnte. Dies ist bei voller Reaktorleistung wegen der hohen Totzeitverluste unmöglich. Messungen bei niedriger Leistung geben jedoch nicht die Flußverteilung im Leistungsbetrieb wieder.

Aus diesen Gründen wurde eine Spaltkammer eingesetzt, die wesentlich unempfindlicher auf den hohen Untergrund von schnellen Neutronen und γ -Strahlung im direkten Strahl ist. Mit den Flugzeitspektren dieses Detektors wird das Reaktorspektrum ständig gemessen und dessen Schwankungen und Veränderungen während der Meßzeit registriert.

In Abb. 17 ist die Wellenlängenverteilung der Neutronen zu sehen, die sich nach allen oben beschriebenen Korrekturen aus den Spaltkammer-Spektren ergibt. Die Meßzeit betrug einschließlich der Cd-Differenzmessung etwa 74 h. Die Verteilung ist auf das Maximum bei $\lambda = 1.05 \text{ \AA}$ normiert. Der statistische Fehler, der bei pseudostatistischer Pulsung durch die totale Zählrate im Spektrum bestimmt wird, beträgt 3.5 Einheiten (Maximum = 100). Es zeigt sich, daß das gemessene Reaktorspektrum im Bereich $0.6 - 4.5 \text{ \AA}$ in guter Näherung durch eine Maxwell-Flußverteilung mit einer Temperatur $T = 350 \text{ K}$ beschrieben wird; die Genauigkeit ist etwa $\Delta T = \pm 10 \text{ K}$. Dieser Wert ist verträglich mit Abschätzungen, die sich auf eine Kühlmitteltemperatur von ca. 330 K stützen.

Zur Kontrolle der Spaltkammer-Messungen wurde das einfallende Reaktorspektrum außerdem mit einem sorgfältig abgeblendeten, abgereicherten BF_3 -Zählrohr (siehe Tabelle 1) ebenfalls im direkten Strahl gemessen. Die Meßzeit betrug in diesem Fall etwa 20 h. Wegen des längeren Flugwegs reicht dieses Flugzeitspektrum nur bis ca. $3.7 \text{ \AA}$. Nach Korrektur ergibt sich auch in diesem Fall gute Übereinstimmung mit einer Maxwell-Verteilung von

$T = 350 \text{ K}$ (Abb. 18).

Neben der direkten Methode wurden auch die beiden indirekten Verfahren zur Messung des Reaktorspektrums angewendet.

Als nahezu rein inkohärenter Streuer wurde eine Flachprobe aus Vanadium von 0.4 cm Dicke bei $2\theta = 89.6^\circ$ in Reflexionsstellung benutzt. Mit dem He^3 -Detektor, der zur Registrierung aller Streuspektren diente, wurde die Flugzeitverteilung der inkohärent-elastisch gestreuten Neutronen gemessen. Die Meßzeit betrug einschließlich der Cd-Differenzmessung etwa 30 h. Nach Korrektur aller wellenlängen- und winkelabhängigen Größen (Untergrund, Probenabsorption, Debye-Waller-Faktor der Probe, Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors, Absorption und Streuung in Luft) ergibt sich das Spektrum in Abb. 19. Dem Debye-Waller-Faktor von Vanadium liegt eine Debye-Temperatur von 366 K /51/ zugrunde.

Man sieht sofort, daß dieses Spektrum sich deutlich von den direkt gemessenen unterscheidet. Aus der Lage des Maximums bei $\lambda = 0.95 \text{ \AA}$ folgt eine Temperatur von $T = 450 \text{ K}$. Die Übereinstimmung zwischen Vanadium-Meßdaten und dem entsprechenden Maxwell-Spektrum ist auch in diesem Fall relativ gut.

Weiterhin wurden nach dem unter (c) beschriebenen Verfahren aus den Intensitäten von kohärent-elastischen Reflexen die Werte von $\Phi(\lambda)$ für die jeweiligen Bragg-Wellenlängen bestimmt. Als Proben dienten Diamant und Silizium. Beide Substanzen haben den Vorteil geringer Absorption, so daß bei den Rechnungen eine mit Unsicherheiten behaftete Größe, die Absorptionskorrektur für die Probe, vernachlässigt werden konnte. Die Debye-Waller-Koeffizienten wurden nach Debye-Temperaturen aus /52/ berechnet.

Da diese Methode nur relative Werte für das Reaktorspektrum liefert, wurden die berechneten Punkte an die Höhe der gemessenen Spektren in der Umgebung von $\lambda = 1.7 \text{ \AA}$ angepaßt. Dies hat sich als der günstigste Bereich erwiesen, da bei Anpassung im Maximum größere Fehler durch die kleinen Intensitäten der höher indizierten Reflexe auftreten, die in diesen Wellenlängenbereich fallen, und bei Anpassung im Ausläufer der Verteilung wiederum kleine Fehler durch die Multiplikation mit großen Zahlen stark vergrößert werden.

Bert werden.

Es zeigt sich, daß auch die nach diesem Verfahren berechneten Punkte des Reaktorspektrums gut mit einem Maxwell-Spektrum von 350 K übereinstimmen. Die Fehler liegen, vorausgesetzt, daß sie hauptsächlich durch den Fehler der Intensitäten der jeweiligen Bragg-Reflexe verursacht werden, meistens innerhalb der Zeichengenauigkeit (Abb. 20).

Aus der Mehrheit der übereinstimmenden Meßmethoden wurde geschlossen, daß das auf die Probe einfallende Reaktorspektrum sich durch eine Maxwell-Verteilung von 350 K darstellen läßt. Die deutlichen Abweichungen der Vanadium-Messung von den anderen ließen sich möglicherweise auf nicht berücksichtigte inelastische- und Vielfachstreuprozesse in der Probe sowie einen falschen Literatur-Wert für den Debye-Waller-Faktor von Vanadium zurückführen.

Der statistische Fehler des Spektrums wurde mit 3.5 Einheiten in jedem Punkt aus den direkten Messungen übernommen. Dadurch schwankt der relative Fehler zwischen 3.5% im Maximum und mehr als 100% im Ausläufer der Verteilung. Selbst bei Vervielfachung der Meßzeit verringert sich der Fehler im Spektrum nur geringfügig, da für kontinuierliche Verteilungen wie dem Reaktorspektrum das pseudostatistische Verfahren der konventionellen Flugzeitmethode unterlegen ist. Grund dafür ist der statistische Fehler pro Flugzeitkanal, der durch die Gesamtzahl der Ereignisse in der Messung bestimmt ist.

V-6 Messungen an bekannten Substanzen

Um die Einsatzmöglichkeiten des pseudostatistischen Flugzeit-Diffraktometers zu testen, wurden mit dieser Apparatur Streuspektren von Substanzen mit bekannter Kristallstruktur untersucht, um aus den Intensitäten der Bragg-Reflexe den Debye-Waller-Koeffizienten zu bestimmen.

Führt man in Gleichung III-9 für die Intensität eines Pulver-Reflexes den Debye-Waller-Faktor explizit ein, so ergibt sich für ein Kristallgitter mit nur einer Atomsorte:

$$\bar{I}_{hkl}^{\text{TOF}} = K(\lambda, \vartheta) \cdot S(\lambda, \vartheta) \cdot \exp \{-2W \cdot (\tau/2)^2\} \quad \text{V-14}$$

$$K(\lambda, \vartheta) = \Phi_0 \cdot \Phi(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \frac{g'}{g} \cdot V_p \cdot \frac{h}{46\pi L_2} \cdot \epsilon(\lambda) \cdot \Delta \Omega_p \cdot 2 \Delta \vartheta$$

$$S(\lambda, \vartheta) = \frac{[f \cdot |F|^2]_{hkl}}{V^2 \cdot \sin^3 \vartheta} \cdot A(\lambda, \vartheta)$$

τ = Betrag des reziproken Gittervektors

$K(\lambda, \vartheta)$ ist eine apparative, $S(\lambda, \vartheta)$ eine rein strukturabhängige Größe.

Die Intensität kohärent-elastisch gestreuter Neutronen wird um den Faktor $\exp \{-2W \cdot (\tau/2)^2\}$, den sogenannten Debye-Waller-Faktor geschwächt. Der Debye-Waller-Koeffizient W hängt von der Temperatur ab; er ist eine für jede Substanz charakteristische Größe.

Gleichung V-14 zeigt, daß man W im Prinzip für jeden Reflex (h, k, l) durch eine Absolutmessung der gestreuten Intensität ermitteln kann.

Ist der Debye-Waller-Koeffizient W für alle Reflexe gleich groß, so reicht eine Relativmessung zu seiner Bestimmung aus. Die modifizierte Gleichung V-14

$$\ln \frac{\bar{I}_{hkl}^{\text{TOF}}}{K(\lambda, \vartheta) \cdot S(\lambda, \vartheta)} = -2W \cdot \left(\frac{\tau}{2}\right)^2 \quad \text{V-15}$$

läßt sich als Geradengleichung zwischen den "reduzierten" Intensitäten und den Quadraten der reziproken Gittervektoren auffassen. Aus dem Anstieg dieser Geraden kann man W berechnen.

Mit der beschriebenen Apparatur wurden die Streuspektren von Aluminium und Nickel bei verschiedenen Streuwinkeln und Flug-

wegen aufgenommen. In den Abb. 21,22 sind zwei typische Spektren von Aluminium ($2\theta \approx 89.6^\circ$; $L = 5.76$ m; Meßzeit = 14.3 h) und Nickel ($2\theta = 148.6^\circ$; $L = 7.26$ m; Meßzeit = 20.3 h) wiedergegeben.

Der Gewinnfaktor (siehe Gleichung II-28) beträgt bei den (311)-Reflexen $G = 3.2$ (Aluminium) bzw. 1.8 (Nickel); für die (400)-Reflexe ergibt sich $G = 1.5$ bzw. 1.3 . Der Meßzeitgewinn wird bei diesen linienreichen Spektren durch das niedrige Verhältnis $F(k)/\bar{F}$ nach oben beschränkt. Dies wird hauptsächlich durch die inkohärente Streuung verursacht, die zwar die totale Zählrate und damit auch den statistischen Fehler vergrößert, zum nutzbaren Signal aber nichts beiträgt.

Aus den Meßdaten wurden bis zum (333)-Reflex bei gut aufgelösten Einzelpeaks mit den Auswertprogrammen EDGA bzw. DIFDAT und bei überlappenden Peakgruppen nur mit dem "least squares fit"-Programm EDGA die Parameter der Peaks bestimmt.

Da bei den pseudostatistischen Flugzeitspektren der statistische Fehler $\Delta F(k)$ für alle Kanäle gleich groß ist, wurde der Fehler der Reflexintensitäten folgendermaßen angesetzt:

$$\Delta I_{hkl} = \sqrt{N} \cdot \Delta F(k)$$

V-16

N = totale Breite des Peaks in Kanälen

Die "reduzierten" Intensitäten der Pulver-Reflexe von Aluminium und Nickel bei Zimmertemperatur ($T = 296$ K) sind in den Abbildungen 23 und 24 als Funktion der Quadrate der reziproken Gittervektoren aufgetragen. Die Debye-Waller-Koeffizienten $W(Al)$ und $W(Ni)$ wurden aus dem Anstieg der Geraden bestimmt, die nach der Méthode der kleinsten Quadrate an die Meßdaten angepaßt wurden. Dabei wurden die "reduzierten" Intensitäten ihren Fehlern entsprechend gewichtet. Die angegebenen Fehler der Geradenparameter ergeben sich aus der Streuung der Meßwerte.

Die Werte der auf diese Weise bestimmten Debye-Waller-Koeffizienten, der daraus berechneten Debye-Temperaturen Θ_w und der in der Literatur /52/ angegebenen Debye-Temperaturen Θ findet man in folgender Tabelle.

Tabelle 3

Debye-Waller-Koeffizienten und Debye-Temperaturen

	$W \text{ [\AA}^2\text{]}$	$\Theta_w \text{ [K]}$	$\Theta \text{ [K]}$
Aluminium	0.728 ± 0.064	428 ± 20	428
Nickel	0.270 ± 0.037	$480 \begin{smallmatrix} + 40 \\ - 32 \end{smallmatrix}$	450

VI. Messungen

VI-1 Debye-Waller-Koeffizienten von CsCl und LiD

In Kapitel II war gezeigt worden, daß bei einigen Meßproblemen ein pseudostatistisches Flugzeit-Experiment vorteilhaft eingesetzt werden kann, z.B. bei Messungen an Proben mit hoher Absorption. In diesem Fall besteht ein großer Teil der Detektor-Zählrate aus unkorreliertem Untergrund von der Reaktorhalle, so daß die Bedingung II-26 erfüllt ist.

Aus diesem Grund wurden die Streuspektren der hochabsorbierenden Substanzen CsCl und LiD bei verschiedenen Streuwinkeln und Flugwegen untersucht, um aus der Abnahme der Intensitäten der Pulver-Reflexe die Debye-Waller-Koeffizienten zu bestimmen.

Die Wirkungsquerschnitte für Absorption σ_a und die kohärenten Streulängen b der Probensubstanzen wurden der Literatur /46,53/ entnommen. Sie sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Wirkungsquerschnitte für Absorption und kohärente Streulängen

	$\sigma_a(E_0)$ [barn]	E_0 [meV]	b [10^{-12} cm]
Cs	29	25.3	0.549 ± 0.002
Cl	33.6	25.3	0.958 ± 0.002
Li	71	25.3	-0.214 ± 0.003
D	0.00046	25.3	0.6672 ± 0.0007

Zwei typische Meßspektren dieser Proben sind in den Abb. 25,26 dargestellt. Im CsCl-Spektrum (Abb. 25; $2\theta = 31.8^\circ$; $L = 5.76$ m; Meßzeit = 44.7 h) betragen die Gewinnfaktoren für den intensi-

tätsstarken (110)-Reflex $G = 5.3$ und für den schwachen (111)-Reflex $G = 1.8$; bei LiD (Abb. 26; $2\theta = 89.6^\circ$; $L = 5.76$ m; Meßzeit = 65.3 h) ergeben sich für den (200)-Reflex $G = 1.0$ und $G = 3.4$ für den (311)-Reflex.

Die Intensitäten der Bragg-Peaks wurden nach den in Kapitel V beschriebenen Methoden ausgewertet und auf die verschiedenen wellenlängen- und winkelabhängigen Faktoren korrigiert.

Für CsCl- bzw. NaCl-Strukturen läßt sich der Debye-Waller-Faktor nicht wie in Gleichung V-14 für Systeme mit nur einer Sorte von Streuzentren von dem strukturabhängigen Faktor $S(\lambda, \theta)$ abspalten. Man muß daher den gesamten Strukturfaktor berücksichtigen und an die entsprechenden "reduzierten" Intensitäten in Abhängigkeit vom Quadrat des reziproken Gittervektors Kurven folgender Gestalt anpassen:

$$I_{red}(h,k,l) = \frac{I_{hkl}^{TOF}}{K(\lambda, \theta) \cdot S'(\lambda, \theta)} = C \cdot \left\{ b_1 \exp[-W_1 \cdot (\frac{r}{2})^2] \pm b_2 \exp[-W_2 \cdot (\frac{r}{2})^2] \right\}^2 \quad \text{VI-1}$$

C = apparative Konstante

b_i = Streulängen der einzelnen Atome ($i=1,2$)

Das positive Vorzeichen in obiger Gleichung gilt für Summen-Reflexe, für die $h+k+l \equiv 0 \pmod{2}$, d.h. eine gerade Zahl ist, das Minus-Zeichen für Differenz-Reflexe mit $h+k+l \equiv 1 \pmod{2}$, d.h. ungerade Zahlen.

Die freien Parameter C , W_1 und W_2 wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate an die Meßpunkte entsprechend obiger Gleichung angepaßt. Als Gewichtssystem wurden die relativen Fehler der Intensitäten benutzt. Die Fehler der angepaßten Parameter wurden aus dem Einfluß der Meßfehler an jedem Punkt auf die Änderungen der Parameter abgeschätzt.

In den Abb. 27, 28 sind die Meßdaten und die auf Grund der

Anpassung berechneten Kurven wiedergegeben.

Für CsCl und LiD liegen temperaturabhängige Messungen der Debye-Waller-Koeffizienten mit einem konventionellen Neutronen-Pulverdiffraktometer vor /32,54/. Zum Vergleich sind deren Werte bei Zimmertemperatur ($T = 296 \text{ K}$) mit in die folgende Tabelle der Ergebnisse aufgenommen.

Tabelle 5

Debye-Waller-Koeffizienten und Debye-Temperaturen

	$w_1 [\text{\AA}^2]$	$w_2 [\text{\AA}^2]$	$\bar{w} [\text{\AA}^2]$	$\Theta_w [\text{K}]$
CsCl	1.90 ± 1.30	1.77 ± 0.49	1.88 ± 1.13	147 ± 88
CsCl /32/	2.1 ± 0.1	2.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1	143 ± 7
LiD	1.22 ± 0.34	1.43 ± 0.26	1.26 ± 0.32	$856 \begin{smallmatrix} +169 \\ -106 \end{smallmatrix}$
LiD /54/	1.49 ± 0.18	1.52 ± 0.10	1.50 ± 0.17	788

Die Abweichungen der TOF- von den DAS-Daten sind beträchtlich. Während die Literaturdaten keine nennenswerte Aufspaltung der Debye-Waller-Koeffizienten bedeuten, ergibt sich aus den Messungen ein erheblicher Unterschied.

Da eine Berücksichtigung der inelastischen Anteile bei der Streuung die Ergebnisse nur um wenige Prozent ändert, wurde in Anbetracht der großen Fehler auf eine entsprechende Korrektur (siehe Kapitel III-3) verzichtet.

Die Fehler der Debye-Waller-Koeffizienten im pseudostatistischen Flugzeit-Experiment sind hauptsächlich durch den allen Wellenlängen gemeinsamen Meßfehler im Reaktorspektrum bedingt. Die niedrig indizierten Bragg-Reflexe, die bei großen λ -Werten

gemessen werden, tragen trotz hoher Intensitäten durch die notwendige Korrektur auf $\Phi(\lambda)$ am stärksten zu den Fehlern bei, weil die zugehörigen $\Phi(\lambda)$ -Werte den größten relativen Fehler haben. Da mit dieser Methode das einfallende Neutronenspektrum nicht über den gesamten bei der Streuung benutzten Wellenlängenbereich mit ausreichender Genauigkeit (siehe Kapitel V-5) bestimmt werden kann, ist die Aussagekraft der Ergebnisse gering.

VI-2 Suche nach "verbotenen" Reflexen in Diamant-Gittern

Bei der TOF-Methode hat man die Möglichkeit, durch Änderung des Streuwinkels die Wellenlänge zu variieren, unter der ein Bragg-Reflex erscheint. Diese Tatsache erlaubt es, auf Grund von Gleichung III-9 für jeden Reflex - konstanten Flugweg vorausgesetzt - einen Spektrometer-Winkel so zu bestimmen, daß der Peak mit maximal verfügbarer Intensität gemessen wird.

Die Flugzeitmethode ist also ein sehr geeignetes Verfahren, Bragg-Reflexe mit einem kleinen Strukturfaktor zu untersuchen. Solche kleinen Strukturfaktoren treten z.B. bei Differenz-Reflexen in CsCl- oder NaCl-Gittern auf, wenn beide Atomsorten nahezu gleiche Streulängen haben, oder bei den "verbotenen" Reflexen in Diamant-Gittern.

Für Bragg-Reflexe (h,k,l) mit der Gestalt $h+k+l \equiv 2 \bmod 4$ sollte aus Symmetriegründen der Strukturfaktor $F(h,k,l)$ verschwinden. In /55/ ist jedoch gezeigt worden, daß anharmonische Beiträge zu den Gitterschwingungen einen von Null verschiedenen Strukturfaktor für die "verbotenen" Reflexe in folgender Form liefern:

$$F(h,k,l) = -8i b \left(\frac{\pi}{a_0}\right)^3 \cdot \frac{\beta}{\alpha^3} (h \cdot k \cdot l) \cdot (k_B \cdot T)^2 \exp\left\{-W \cdot \left(\frac{r}{2}\right)^2\right\}$$

In dieser Gleichung bedeuten:

- a_0 = Gitterkonstante
- α = harmonische Kräftekonstante
- β = anharmonische Kräftekonstante
- k_B = Boltzmann-Konstante
- T = absolute Temperatur

Aus obiger Gleichung sieht man, daß der Strukturfaktor proportional zum Produkt der Miller-Indizes sowie zum Quadrat der absoluten Temperatur T ist. Bei konstanter Temperatur ist also der (666)-Reflex trotz des Debye-Waller-Faktors erheblich stärker in der Intensität als der (222)-Reflex.

Mit einem DAS-Spektrometer am Hochflußreaktor in Brookhaven wurden die (222)-Reflexe von Germanium /56,58/ und Silizium /57,58/ in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Mit einem konventionellen TOF-Diffraktometer /59/ wurde bei Zimmertemperatur nach dem (666)-Reflex in Silizium gesucht. Die Autoren der zuletzt genannten Arbeit geben ein vorläufiges Resultat an, aus dem der Nachweis des Reflexes hervorzugehen scheint.

Bei der Suche nach den "verbotenen" (666)-Reflexen in Germanium und Silizium mit dem pseudostatistisch gepulsten TOF-Diffraktometer wurden zwei große Einkristalle (ca. $40 \times 60 \times 10 \text{ mm}^3$) der Fa. Hoboken (Germanium) bzw. Wacker (Silizium) verwendet, um einen möglichst großen Teil des Strahlquerschnitts am Probenort auszunutzen.

Um die Intensität der gesuchten (666)-Reflexe möglichst groß zu machen, wurde bei den Messungen der maximal einstellbare Streuwinkel von $2\theta = 158^\circ$ benutzt. Die TOF-Spektren wurden in symmetrischer Bragg-Geometrie aufgenommen. Die Einstellungen der Flugwege wurden so gewählt, daß in beiden Spektren die (666)-Reflexe nicht von anderen Reflexen überlagert werden konnten.

In den Abb. 29,30 ist das Ergebnis der Messungen dargestellt. Reflexe bis zum (999)-Peak sind gut erkennbar. Durch den Flug-

zeitüberlauf ließen sich Überlappungen zwischen (111)- und (333)-Reflex bei Germanium sowie zwischen (111)- und (777)-Reflex bei Silizium nicht vermeiden.

Die Gewinnfaktoren gegenüber einem entsprechenden konventionellen TOF-Diffraktometer sind bei Germanium (Abb. 29; $L = 7.26$ m; Meßzeit = 18.9 h) $G = 9.0$ für den (444)- und $G = 0.6$ für den (999)-Reflex. Bei Silizium (Abb. 30; $L = 5.76$ m; Meßzeit = 24.1 h) liegen die Vergleichswerte bei $G = 10.1$ bzw. $G = 0.8$ für dieselben Reflexe.

Die Bereiche um die berechneten Lagen der (666)-Reflexe sind in den Abb. 31,32 stark vergrößert gezeichnet. Man kann in beiden Fällen keine Andeutung dieses Reflexes erkennen.

Unter der Annahme, daß der (999)-Reflex in beiden Spektren weitgehend extinktionsfrei ist, kann man aus der gemessenen Intensität dieses Peaks eine obere Grenze für den Strukturfaktor des (666)-Reflexes abschätzen, bei der er bei der betreffenden Wellenlänge gerade noch sichtbar wäre. Zum Vergleich dieser Werte sind die berechneten Strukturfaktoren in die nachfolgende Tabelle 6 eingetragen, die sich aus den in /58/ angegebenen Daten berechnen lassen.

Tabelle 6

Strukturfaktoren der "verbotenen" (666)-Reflexe

	$F(666) \left[10^{-12} \text{ cm} \right]$	$F(666) \left[10^{-12} \text{ cm} \right] / 58/$
Silizium	≤ 0.108	0.0315
Germanium	≤ 0.279	0.0278

Die erzielte Genauigkeit wird begrenzt durch den Fehler im Flugzeitspektrum, der für alle Kanäle gleich groß ist. Da man in den Spektren Peaks mit sehr hoher Intensität hat, ist auch die Unsicherheit der Intensität eines schwachen Reflexes entsprechend groß. Dadurch läßt sich die Grenze für die Beobachtbarkeit von Peaks in diesem Experiment nicht unter die erforderlichen Werte drücken.

VII. Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Rechnungen und Meßresultate lassen erkennen, daß das in dieser Arbeit beschriebene pseudostatistisch gepulste Flugzeit-Diffraktometer nur auf wenigen Spezialgebieten der kohärent-elastischen Neutronenstreuung vorteilhaft eingesetzt werden kann.

Ein Vergleich dieses TOF-Experiments mit einem modernen DAS-Spektrometer (siehe Abb. 11), z.B. dem Diffraktometer D 2 am ILL in Grenoble, ergibt im Bereich $1 \text{ \AA} \leq d \leq 2 \text{ \AA}$ keinen nennenswerten Unterschied im Auflösungsvermögen der Apparaturen; für größere d -Werte ist das Flugzeit-Experiment wesentlich besser. Die Netzebenenabstände der bei Strukturuntersuchungen interessanten Reflexe liegen in den meisten Fällen unterhalb von $2 \text{ \AA}$; eine Ausnahme bilden lediglich magnetische Strukturen mit einer großen Elementarzelle. Die hoch-indizierten Bragg-Reflexe mit kleinen d -Werten ($d \leq 1 \text{ \AA}$) haben einen starken Einfluß auf die Genauigkeit des Debye-Waller-Koeffizienten, sie lassen sich jedoch auf Grund des in diesem Bereich schlechten Auflösungsvermögens nicht mehr einzeln auswerten und erhöhen somit nicht mehr den Informationsgehalt der Spektren. Dies vergrößert bei der pseudostatistischen Pulsung wiederum den statistischen Fehler, der für alle Kanäle im Spektrum gleich groß ist.

Kernpunkt der Auswertung von Bragg-Spektren stellt die Bestimmung des auf die Probe einfallenden Reaktorspektrums dar. Der für alle Wellenlängen gleich große statistische Fehler im Flugzeitspektrum bewirkt, daß für weite Bereiche ($\lambda \leq 0.7 \text{ \AA}$ und $\lambda \geq 1.8 \text{ \AA}$), die bei der Bragg-Streuung auch benutzt werden, die Messung von $\Phi(\lambda)$ große relative Fehler aufweist, für ein Maxwell-Spektrum von $T = 350 \text{ K}$ z.B. mindestens 10% in den angegebenen Wellenlängenbereichen. Diese durch die pseudostatistische Pulsung verursachten Meßfehler lassen sich auch durch wesentlich verlängerte Meßzeiten nicht ausgleichen. Selbst wenn man alle wellenlängen- und winkelabhängigen Korrekturfaktoren, wie Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors, Absorption in der Probe und auf dem Flugweg, als exakt bestimmbar annimmt, wirken

sich die systematischen, aber bei der pseudostatistischen Methode unvermeidbaren Fehler von $\phi(\lambda)$ voll auf die notwendigen Korrekturen der Bragg-Intensitäten aus. Dadurch kommen die eigentlich günstigen statistischen Fehler der TOF-Spektren überhaupt nicht zum Tragen. Dies drückt sich z.B. in den großen Fehlern der Debye-Waller-Koeffizienten aus, obwohl die Meßpunkte gar nicht so stark streuen, wie die Fehlerbalken erwarten ließen, wenn sie rein statistischer Natur wären.

Einen Teil der Schwierigkeiten umgeht man, wenn man sich auf kleine Streuwinkel beschränkt. In diesem Fall liegen die beobachtbaren Reflexe meistens bei Wellenlängen $0.7 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 1.5 \text{ \AA}$, im Bereich des Reaktorspektrums mit verhältnismäßig kleinem Fehler also. Außerdem ist der statistische Fehler im Flugzeitspektrum wegen der geringen Zahl der intensitätsstarken Reflexe klein. Andererseits hat man in diesem Fall auch nur wenige auswertbare Peaks zur Verfügung, deren Anzahl durch das schlechte Auflösungsvermögen des TOF-Experiments in Vorwärtsrichtung noch begrenzt wird.

Solche Messungen würden, vor allem wegen der fehlenden hochindizierten Reflexe, ebenfalls Debye-Waller-Koeffizienten mit großen Fehlern liefern.

Angestrebt werden sollte, wie in dieser Arbeit gemacht, die Kombination von Messungen unter verschiedenen Winkeln, um die bei der jeweiligen Position günstigsten Reflexe zur Auswertung heranzuziehen.

Die Einkristall-Messungen zeigen weitere Grenzen des Verfahrens auf. Der Gewinnfaktor in den Flugzeitspektren von Germanium und Silizium reicht von etwa 10 bei den stärksten Reflexen bis zu Werten kleiner als 1 beim (999)-Reflex. Auf der Suche nach dem "verbotenen" (666)-Reflex wäre wegen der zu erwartenden extrem kleinen Intensitäten ein konventionelles TOF-Diffraktometer also geeigneter gewesen. Dies hängt wieder mit der pseudostatistischen Pulsung zusammen, da der allen Kanälen gemeinsame statistische Fehler durch die totale Zählrate im Flugzeitspektrum bestimmt wird. In den Einkristall-Spektren wird der Fehler

also hauptsächlich durch die starken Reflexe verursacht. Der damit verknüpfte, ebenfalls konstante Fehler der Reflexintensitäten begrenzt dadurch die Möglichkeiten, schwache Peaks zu beobachten.

Die Suche nach den "verbotenen" Reflexen könnte man mit einer TOF-Apparatur möglicherweise mit mehr Aussicht auf Erfolg an einem Strahlkanal mit einer heißen Neutronenquelle fortsetzen. Durch den stärkeren Abfall eines solchen Neutronenspektrums zu großen Wellenlängen hin als bei dem verwendeten Reaktorspektrum wird die Intensität der niedrig-indizierten Bragg-Peaks stark geschwächt, die der hoch-indizierten angehoben und dabei noch eine Verringerung des statistischen Fehlers erzielt. Dadurch ließe sich die in dieser Arbeit angegebene Schranke für den Strukturfaktor des (666)-Reflexes weiter verkleinern.

In der beschriebenen Form läßt sich das pseudostatistisch gepulste Flugzeit-Diffraktometer nur für wenige Spezialgebiete der kohärent-elastischen Neutronenstreuung vorteilhaft einsetzen.

Aus den angeführten Meßbeispielen geht hervor, daß nahezu alle Messungen Ergebnisse mit großen Fehlern liefern, bei denen eine Korrektur auf das einfallende Reaktorspektrum notwendig ist, z.B. Bestimmung von Debye-Waller-Koeffizienten aus der Intensitätsabnahme von Pulver-Reflexen oder Untersuchung der quasi-elastischen Streuung an Flüssigkeiten. Die Ungenauigkeiten der Resultate werden fast ausschließlich durch die Unsicherheiten in $\Phi(\lambda)$ verursacht, da die pseudostatistische Pulsung prinzipiell nicht die Messung der Gewichtsfunktion "Reaktorspektrum" mit genügend kleinem relativen Fehler über den gesamten Wellenlängenbereich zuläßt.

Eine Ausnahme bilden Untersuchungen von magnetischen Strukturen bei kleinen Winkeln oder Spektren, in denen man sich durch Verwendung von Filtern auf wenige, niedrig-indizierte Reflexe beschränkt. In beiden Fällen hat man nur eine geringe Anzahl von Peaks, so daß der statistische Fehler der Messung klein bleibt. Außerdem arbeitet man entweder in einem günstigen Wellenlängenbereich, in dem $\Phi(\lambda)$ relativ genau ist, oder hat durch die Fil-

terwirkung nur den langwelligen Ausläufer des Reaktorspektrums zur Verfügung, den man dann mit kleinem Fehler messen kann. Bei solchen Messungen erreicht man wegen der geringen mittleren Zählrate im Spektrum meistens einen erheblichen Meßzeitgewinn gegenüber konventionellen TOF-Diffraktometern.

Die günstigen Intensitätsverhältnisse bei einem pseudostatistischen TOF-Experiment kommen bei Meßproblemen voll zur Geltung, bei denen eine Korrektur auf das einfallende Reaktorspektrum nicht erforderlich ist. Dies ist bei allen Messungen der Fall, in denen man die relativen Änderungen der Streueigenschaften der Probe in Abhängigkeit von äußeren Parametern untersucht, z.B. Phasenübergänge, Verhalten als Funktion von Druck, Temperatur usw.. Solche Untersuchungen sind wegen der komplizierten Targetanordnungen (Kryostaten, Heizapparaturen, Druckzellen, Magnete usw.) mit einem konventionellen DAS-Spektrometer oft nur schwer möglich, können jedoch wegen der stationären Probengeometrie und des festen Streuwinkels mit TOF-Diffraktometern vorteilhaft durchgeführt werden. Der Einsatz eines pseudostatistischen Choppers bringt dann einen erheblichen Meßzeitgewinn.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten erhält man aus der Tatsache, daß das Auflösungsvermögen von Flugzeit-Spektrometern durch Verlängerung des Flugwegs über den ganzen Bereich leicht verbessert werden kann, so daß Präzisionsmessungen möglich werden, die in der Auflösung entsprechenden Röntgendiffraktometer-Messungen fast gleichwertig sind /60/. Bei Pulverdiffraktometern ist jedoch eine Verbesserung des Auflösungsvermögens mit großem Aufwand verbunden; für große Netzebenenabstände ($d \geq 2 \text{ \AA}$) ist das TOF-Diffraktometer dem DAS-Spektrometer immer deutlich überlegen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet sind die Messungen der kohärent-inelastischen Neutronenstreuung zur Bestimmung der Phonondispersion in Festkörpern, auf dem der pseudostatistische Chopper bisher mit Erfolg eingesetzt worden ist. Bei den stets linienarmen Phononenspektren erhält man durch das hohe Verhältnis $F(k)/\bar{F}$ beträchtliche Meßzeitgewinne gegenüber den konven-

tionellen Methoden.

In einer informationstheoretischen Untersuchung /61/ ist gezeigt worden, daß die pseudostatistischen Folgen ein optimales Eingangssignal zur System-Erkennung darstellen, d.h. mit diesen erhält man maximale Information aus den Experimenten. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, die beschriebene Apparatur an mehreren Stellen zu verbessern, um den Intensitätsvorteil der Meßmethode voll auszunutzen.

Eine Verbesserung der Neutronenökonomie läßt sich relativ leicht durch den Einsatz von mehreren Detektoren erreichen, die unter verschiedenen Winkeln parallel die TOF-Spektren registrieren. Dies erfordert normalerweise einen vergrößerten Speicherbedarf für die Einzelspektren im Prozeßrechner. Durch geeignete Wahl der Flugwege zwischen Probe und den Detektoren könnte man jedoch erreichen, daß alle Neutronen verschiedener Wellenlängen, die zu einem Bragg-Reflex gehören, nach der gleichen Zeit in die entsprechenden Zählrohre gelangen /62/. Auf diese Weise bleibt der Speicherbedarf konstant, die bei Einzelspektren schon nicht einfache Datenauswertung wird aber noch schwieriger, da dann verschiedene Wellenlängen zur Intensität eines Peaks beitragen.

Das Auflösungsvermögen der Apparatur läßt sich ohne Intensitätseinbußen z.B. durch fokussierende Anordnungen von Probe und Detektor verbessern /63,64/. Da im beschriebenen Experiment die Auflösung hauptsächlich von der Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion der Chopper-Signalfunktion bestimmt wird, ist der auf diese Weise zu erreichende Gewinn nur klein.

Eine nennenswerte Steigerung des Auflösungsvermögens ließe sich durch Erhöhung der Drehzahl der Chopperscheibe erreichen. Neben den Problemen der veränderten Länge des Flugzeitspektrums und damit zusammenhängenden Spektrumsüberlappungen bringt diese Methode jedoch erhebliche, für den Dauerbetrieb zur Zeit noch nicht endgültig gelöste technische Schwierigkeiten mit sich, die das ohnehin ziemlich komplizierte und daher auch störanfällige System des pseudostatistischen Choppers weiter belasten.

Eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit der TOF-Apparatur läßt sich durch Verwendung einer Signalfunktion mit einem Durchlaß kleiner als 50% erreichen. In /20/ ist gezeigt worden, daß pseudostatistische Folgen mit einem Durchlaß zwischen 0.2 und 0.3 einen erheblich günstigeren statistischen Fehler für die beschriebenen Meßprobleme ergeben.

Bei Auswahl einer Folge mit einem geringeren Durchlaß sollte man die längste, vom apparativen Aufwand her vertretbare Folge wählen. Dadurch vermeidet man weitgehend die Probleme des Überlapps der Flugzeitspektren, die in dieser Arbeit bei der Datenauswertung als Korrektur berücksichtigt werden mußten.

Eine pseudostatistisch gepulste Flugzeit-Apparatur, die die Erfahrungen und Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit berücksichtigt, wird zur Zeit hauptsächlich für inelastische Experimente am FRF-2 gebaut.

VIII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals mit einer pseudostatistische gepulsten Flugzeit-Apparatur die kohärent-elastische Neutronenstreuung systematisch untersucht.

Verschiedene Methoden der Strahlmodulation im TOF-Experiment wurden diskutiert und die neuartige Technik der Kreuzkorrelation mit den konventionellen Verfahren verglichen.

Für alle bei Strukturuntersuchungen zu berücksichtigenden Korrekturfaktoren wurde ein System von schnell rechnenden Computer-Programmen geschaffen, das die bei dieser Methode sehr aufwendige Datenreduktion und Auswertung vereinfacht und beschleunigt.

Durch Streuung an Pulverproben mit bekannter Kristallstruktur wurde das Auflösungsvermögen der Apparatur in Abhängigkeit von Streuwinkel und Flugweg untersucht. Die Messungen stimmen in allen Fällen mit den theoretischen Berechnungen gut überein. Der beste erreichte Wert ist $\Delta d/d = 0.6\%$ bei $d = 3 \text{ \AA}$. Durch Verlängerung des Flugwegs kann man wegen der guten Intensitätsverhältnisse durch den statistischen Chopper noch bessere Werte erzielen. Solche guten Auflösungswerte lassen sich mit einem konventionellen DAS-Spektrometer für diese Netzebenenabstände ($d \geq 3 \text{ \AA}$) nicht erreichen.

In den Flugzeitspektren kohärent-elastisch gestreuter Neutronen ergaben sich Gewinnfaktoren zwischen etwa 1.0 und 5.0 bei Pulver-Aufnahmen und Werte bis zu 10 bei Einkristall-Untersuchungen im Vergleich zu einem konventionellen TOF-Diffraktometer.

Die Bestimmung von Debye-Waller-Koeffizienten aus der Intensitätsabnahme von Pulver-Reflexen lieferte trotz der hohen Primärintensitäten Werte mit großen Fehlern. Die notwendige Wichtung der eigentlich sehr genauen Reflexintensitäten mit dem einfallenden Reaktorspektrum $\Phi(\lambda)$ verursacht hauptsächlich

diese Unsicherheiten, da durch die pseudostatistische Pulsung $\Phi(\lambda)$ prinzipiell nicht über den ganzen bei der Streuung verwendeten Wellenlängenbereich mit hinreichend kleinem relativen Fehler gemessen werden kann.

Für die Werte des Strukturfaktors des "verbotenen" (666)-Reflexes von Germanium und Silizium wurde aus Einkristall-Messungen eine obere Grenze abgeschätzt. Die im Experiment erzielte Genauigkeit reichte auch bei optimaler Einstellung nicht aus, den gesuchten Bragg-Reflex zu beobachten, da die gleichzeitig gemessenen niedrigeren und höheren Ordnungen den Fehler der Messung nach unten begrenzen.

Aus den Meßbeispielen ergibt sich, daß ein pseudostatistisches Flugzeit-Diffraktometer dort vorteilhaft eingesetzt werden kann, wo keine Korrektur auf das Reaktorspektrum notwendig ist, z.B. bei Untersuchungen von druck- oder temperaturabhängigen relativen Änderungen der Streueigenschaften der Proben. Solche Messungen sind wegen des komplizierten Targetaufbaus mit einem TOF-Diffraktometer oft viel leichter möglich als mit einem konventionellen DAS-Spektrometer.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich bei Meßproblemen, die nur einen genau bestimmbaren Teil des Reaktorspektrums bei der Streuung benutzen, z.B. Streuung unter kleinen Winkeln oder Verwendung von Filtern.

In allen diesen Fällen bringt ein pseudostatistischer Chopper wegen der höheren Zeitausnutzung des Reaktorstrahls einen Meßzeitgewinn gegenüber konventionellen Flugzeit-Apparaturen.

Mögliche Verbesserungen des pseudostatistischen Flugzeit-Diffraktometers werden aufgezeigt und diskutiert.

IX. Literaturverzeichnis

- /1/ Müllner, M. . . Dissertation Frankfurt (1966)
- /2/ Wollan, E.O., Shull, C.G. Phys. Rev. 73 (1948) 830
- /3/ Buras, B. et al. . . Nukleonika 8 (1963) 75
- /4/ Rossberg, D. . . Dissertation Frankfurt (1964)
- /5/ Reichelt, J., Rodgers, A. Nucl. Instr. Meth. 45 (1966) 245
- /6/ Beckurts, K. H. IAK-Arbeitsbericht Nr. 43/1966
- /7/ Gompf, F. KFK 1126 (1970)
- /8/ Sköld, K. Nucl. Instr. Meth. 63 (1968) 114
- /9/ Colwell, J.F. et al. Nucl. Instr. Meth. 76 (1969) 135
Nucl. Instr. Meth. 77 (1970) 29
- /10/ Gläser, W., Gompf, F. Nukleonik 12 (1969) 153
- /11/ Renker, B. KFK 1497 (1971)
- /12/ Drexel, W. KFK 1383 (1971)
- /13/ Daubert, J. IKF 30 (1973)
- /14/ Brill, T., Lichtenberger, H. Phys. Rev. 72 (1947) 585
- /15/ Virjo, A. Nucl. Instr. Meth. 73 (1969) 189
- /16/ Lee, Y.W. Statistical Theory of Communication
Wiley, New York 1960
- /17/ Hall, M. Jr. Combinatorial Theory
Blaisdell, Waltham, Mass. 1967
- /18/ Ryser, H.J. Combinatorial Mathematics
Wiley, New York 1963
- /19/ Virjo, A. Nucl. Instr. Meth. 75 (1969) 77
- /20/ van Jan, R., Scherm, R. Nucl. Instr. Meth. 80 (1970) 69
- /21/ Wilhelmi, G., Gompf, F. Nucl. Instr. Meth. 81 (1970) 36
- /22/ Dyck, W. IKF 32 (1973)
- /23/ Wilhelmi, G. KFK 1117 (1970)
- /24/ Hossfeld, A., Amadori, R. Jül-684-FF (1970)
- /25/ Gurevich, I., Tarasov, L. Low Energy Neutron Physics
North-Holland, Amsterdam 1968
- /26/ Buras, B., Holas, A. Nukleonika 13 (1968) 591
- /27/ Kämmerer, H. Diplomarbeit Frankfurt 1970
- /28/ Marshall, W., Lovesey, S.W. Theory of Thermal Neutron
Scattering
Oxford 1971

- /29/ Jex, H. IKF-IB 20 (1966)
- /30/ Carpenter, J.M., Sutton, J.D. Nucl. Instr. Meth. 99 (1972) 453
- /31/ Powles, J.G. Molec. Phys. 26 (1973) 1325
- /32/ Maetz, J. Diplomarbeit Frankfurt (1973)
- /33/ Brugger, R.M. et al. Report IDO-17170 TID-4500 1966
- /34/ Veith, H. CALAS-Meßdatenerfassung (1972) unveröffentlicht
- /35/ Schwengler, M. IKF-IB 25 (1968)
- /36/ Kiowski, H.-J. IKF-IB 37 (1972) (Seminarbericht)
- /37/ Fisz, M. Wahrscheinlichkeitsrechnung und mathematische Statistik
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970
- /38/ Kiowski, H.-J. SINESP (Simulation von Neutronen-Beugungs-Spektren)
IKF-IB 47 (1973)
- /39/ Schneider, W. Ein Indizier- und Verfeinerungsprogramm für Pulverbeugungsaufnahmen in FORTRAN IV für das System 360/65
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Externer Bericht 6/69-4 (1969)
- /40/ Wyckhoff, R.W.G. Crystal Structures
Interscience Publishers, New York 1960
- /41/ Buras, B. et al. Risö Report 106 (1965)
- /42/ Kiowski, H.-J. Diplomarbeit Frankfurt (1969)
- /43/ Cagliotti, G. et al. Nucl. Instr. Meth. 3 (1958) 223
- /44/ Schwartz, L.H. Nucl. Instr. Meth. 42 (1966) 81
- /45/ Burlet, P. et al. Instrument Description ID 2/73
ILL Grenoble
- /46/ Mughabghab, S.F., Garber, D.I. ENL 325 3rd ed. 1973
- /47/ Langer, I. et al. KFK 750 (1968)
- /48/ Kasper, J.S., Lonsdale, K. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II
Kynoch Press, Birmingham, England
2nd ed. 1967
- /49/ Sagel, K. Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse
Springer Verlag, Berlin 1958
- /50/ Beresin, I.S., Shidkow, N.P. Numerische Methoden, Bd. 1
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970
- /51/ Brockhouse, B.N. Can. J. Phys. 33 (1955) 889
- /52/ Gray, D.E. American Physics Handbook 2nd ed.
Mc Graw Hill, New York 1963
- /53/ Koester, L., Knopf, K. Z. Naturf. 27a (1972) 901

- /54/ Müller, B. Diplomarbeit Frankfurt (1974)
- /55/ Dawson, B., Willis, B.T.M. Proc. R. Soc. Lond. A298 (1966) 307
- /56/ Roberto, J. et al. phys. stat. sol. (b)59 (1973) K59
- /57/ Keating, D. et al. Phys. Rev. B 4 (1971) 2472
- /58/ Roberto, J. et al. Phys. Rev. B 9 (1974) 2590
- /59/ Niimura, N.; Kimura, M. J. Phys. Soc. Japan 33 (1972) 1493
- /60/ Steichele, E., Arnold, P. Phys. Letters 44 A (1973) 165
- /61/ Arimoto, S., Kimura, H. Int. J. Syst. Sci. 1 (1971) 279
- /62/ Carpenter, J.M. Nucl. Instr. Meth. 47 (1967) 179
- /63/ Holas, A. Nukleonika 13 (1968) 871
- /64/ Holas, A. et al. Nucl. Instr. Meth. 69 (1969) 173

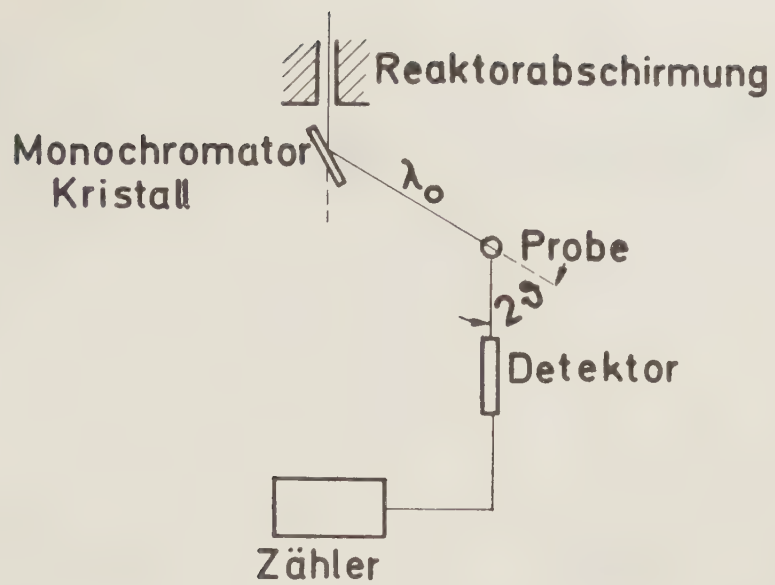


Abb. 1a Pulverdiffraktometer (DAS)

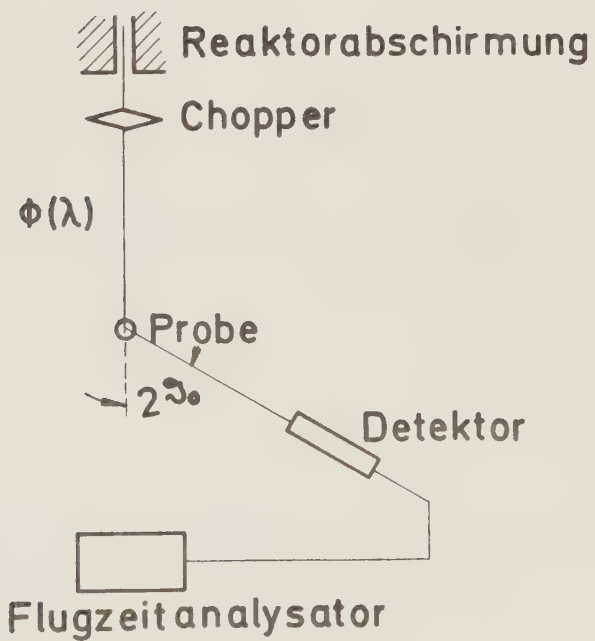


Abb. 1b Flugzeit-Diffraktometer (TOF)

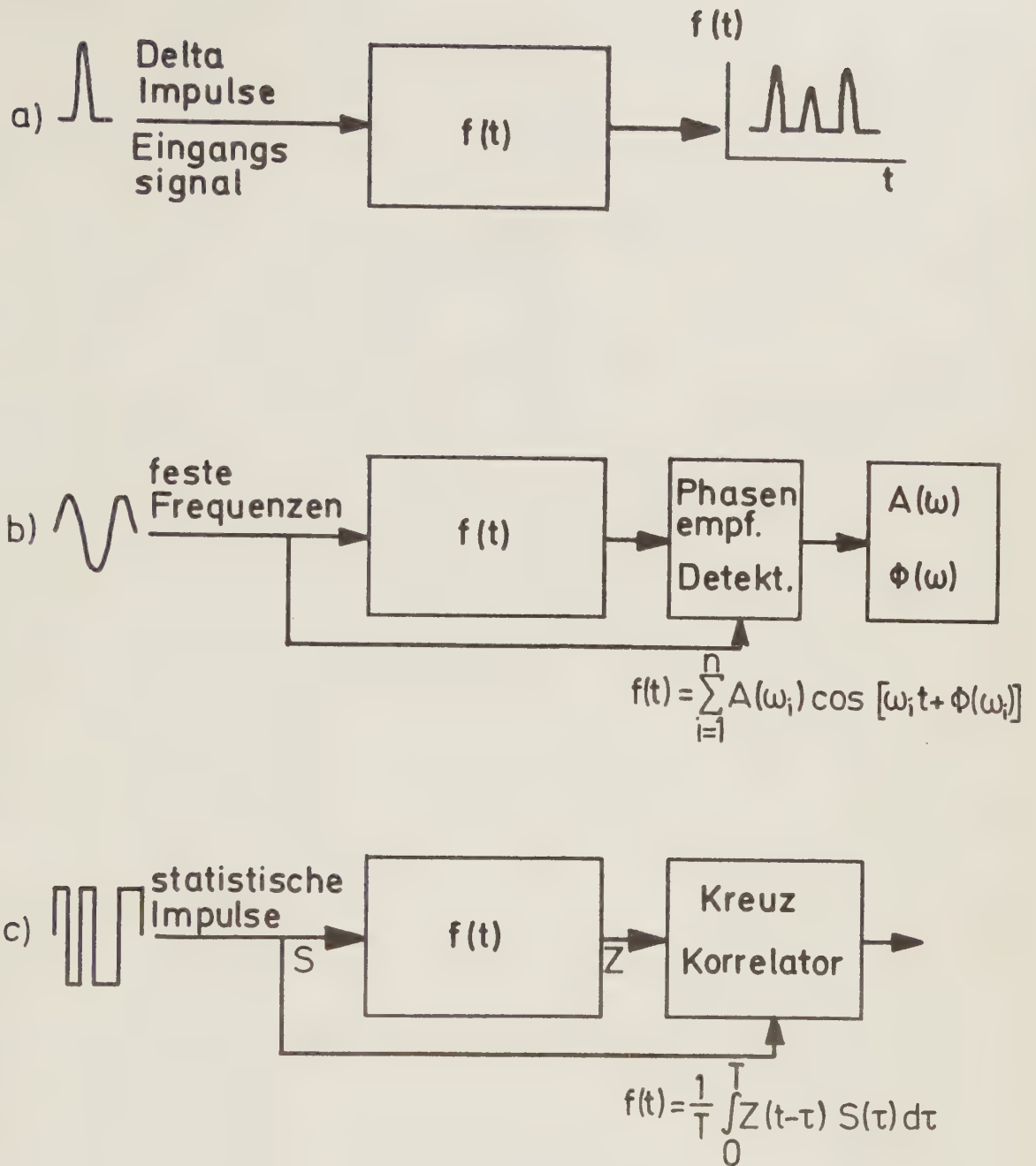


Abb. 2 Vergleich von drei Verfahren zur Bestimmung der Transfer-Funktion $f(t)$ eines Systems mit
a) Delta-Pulsen , b) Fourier-Synthese
c) Kreuzkorrelation

Abb. 3 Meßzeitgewinn G
für $N = 127$ (nach /7/)

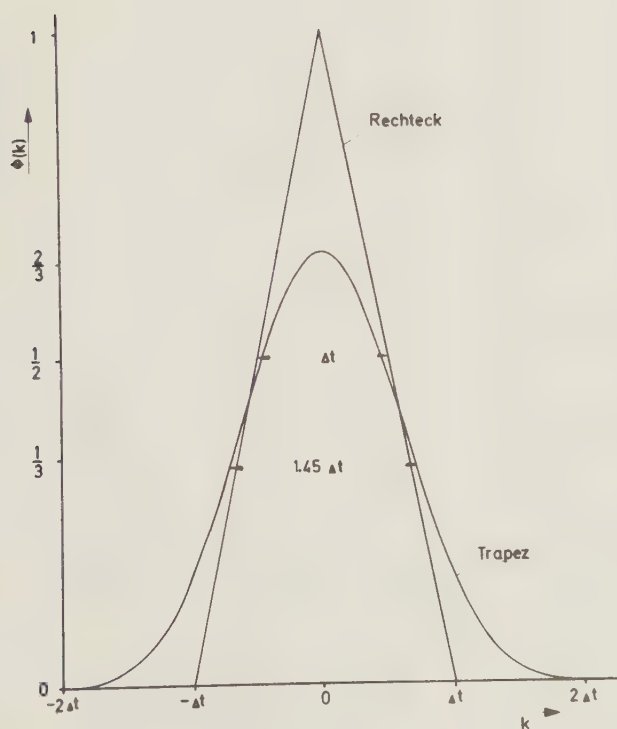
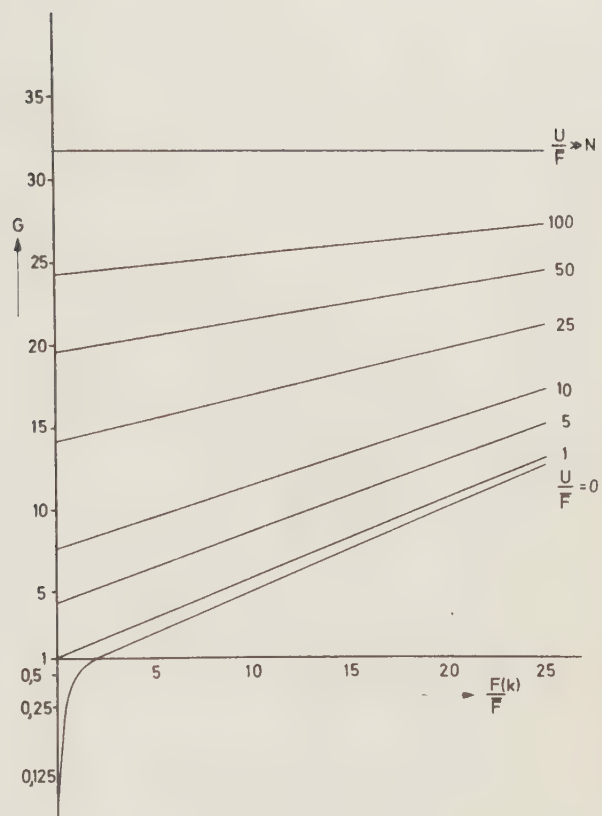


Abb. 4 Autokorrelations-
funktion von Rechteck- und
Trapez-Signalfunktion

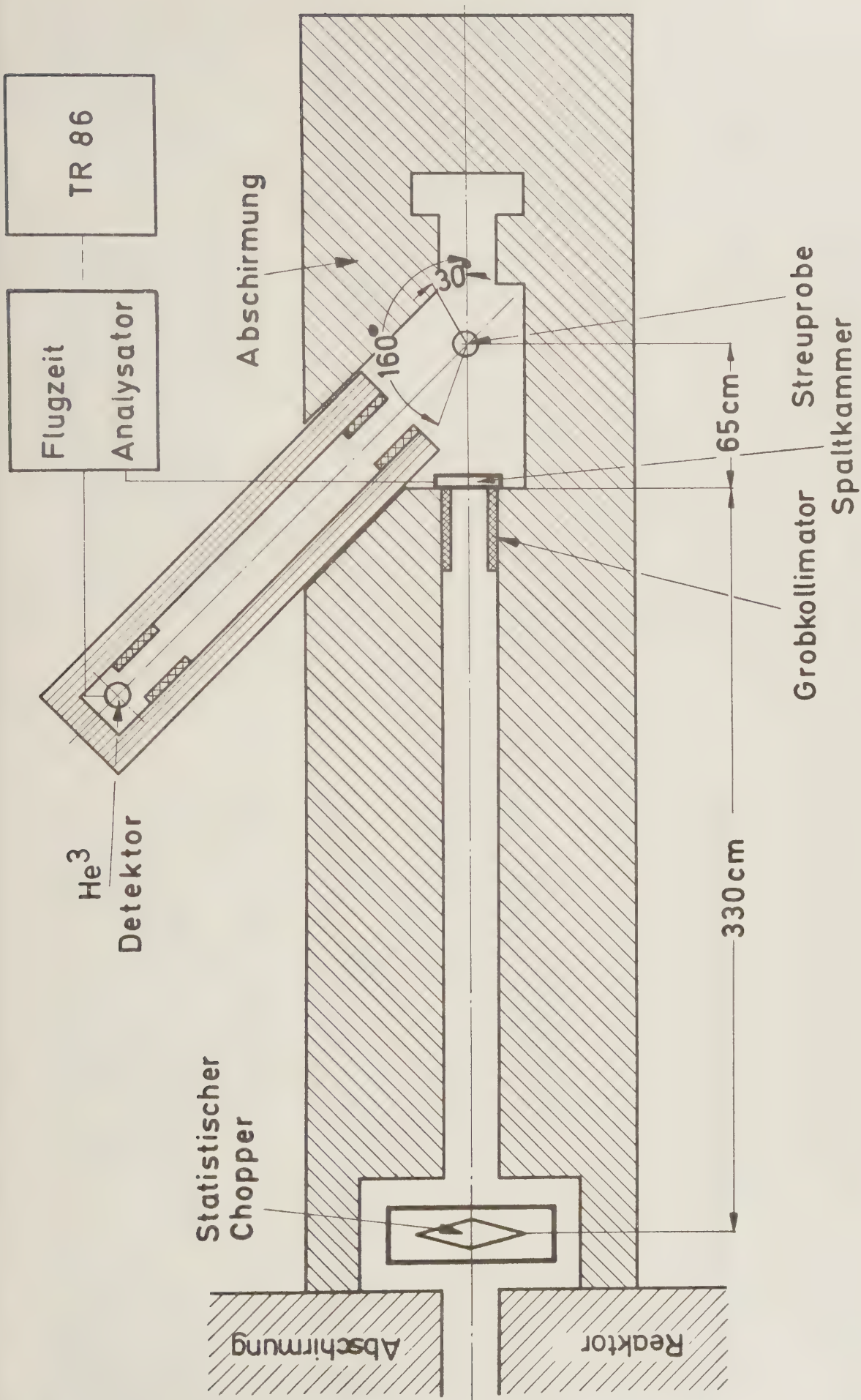


Abb. 5 Schema des experimentellen Aufbaus

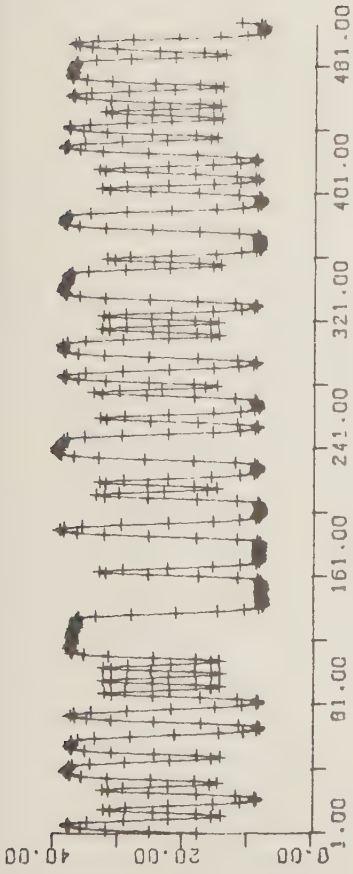


Abb. 6a Gemessene Signalfunktion

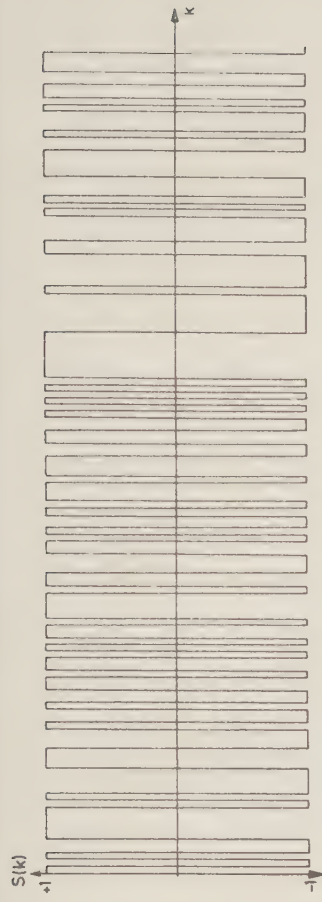


Abb. 6b Theoretische Rechteck-Signalfunktion
($N = 127$, $m = 4$)



Abb. 6c Kreuzkorrelation der experimentellen
mit der theoretischen Signalfunktion

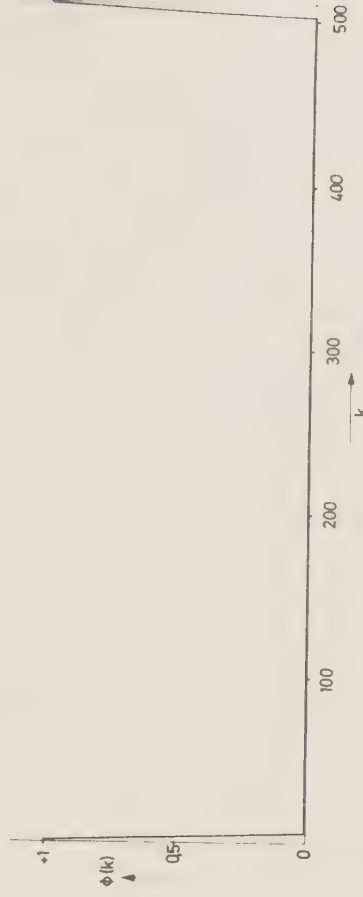


Abb. 6d Autokorrelationsfunktion der
theoretischen Rechteck-Signalfunktion

Abb. 7 Auflösungsvermögen
des TOF-Diffraktometers
für $2\theta = 31.8^\circ$

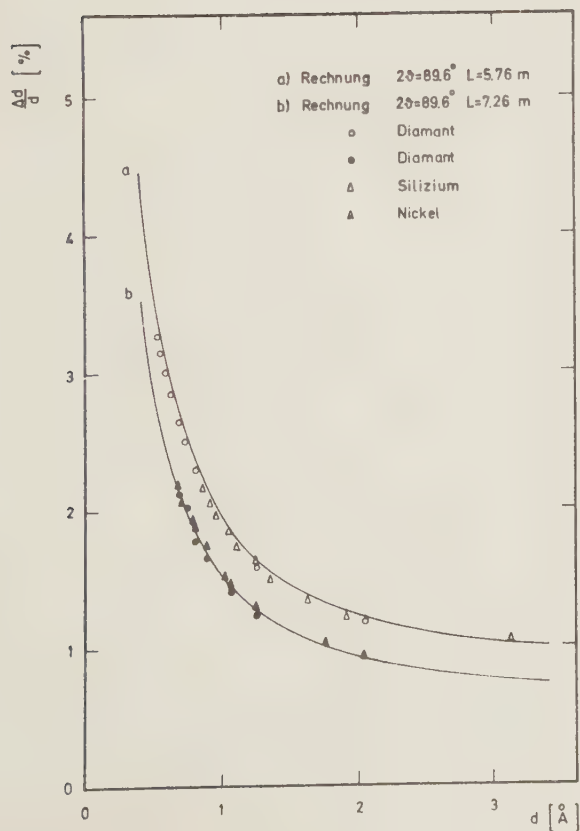
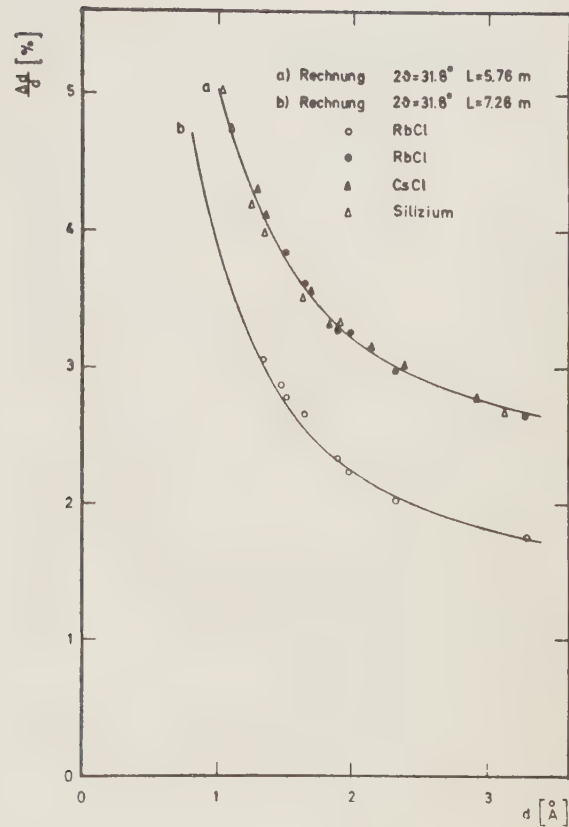


Abb. 8 Auflösungsvermögen
des TOF-Diffraktometers
für $2\theta = 89.6^\circ$

Abb. 9 Auflösungsvermögen
des TOF-Diffraktometers
für $2\theta = 148.6^\circ$

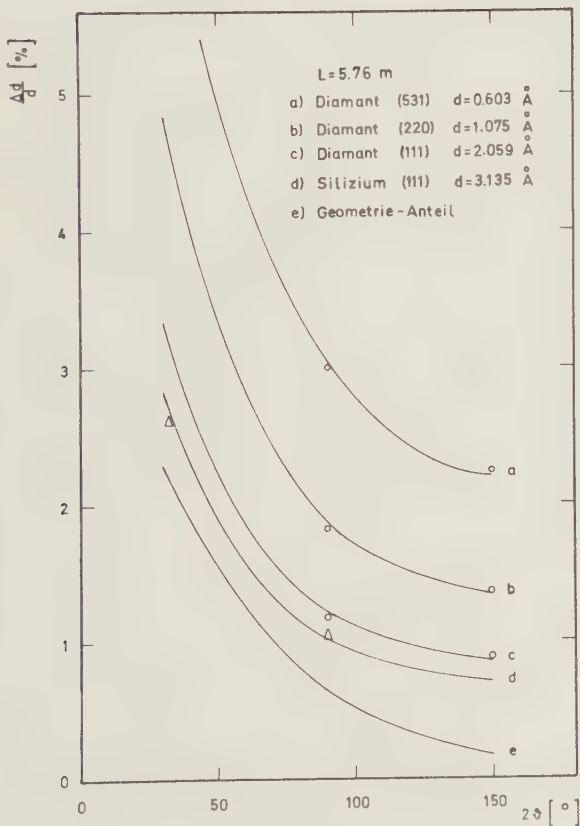
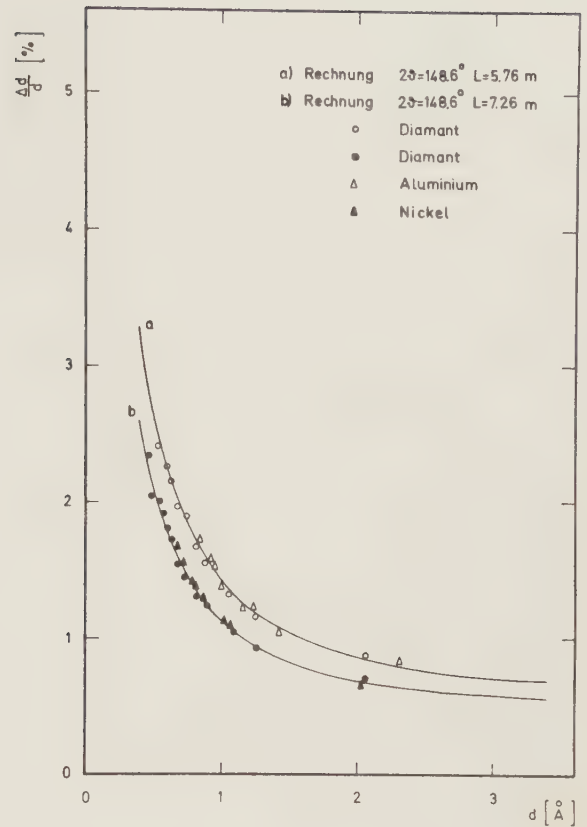


Abb. 10 Auflösungsvermögen
für verschiedene Bragg-Reflexe
als Funktion des Streuwinkels
und Geometrie-Anteil

Abb. 11 Vergleich des
Auflösungsvermögens für
verschiedene TOF- und
DAS-Apparaturen

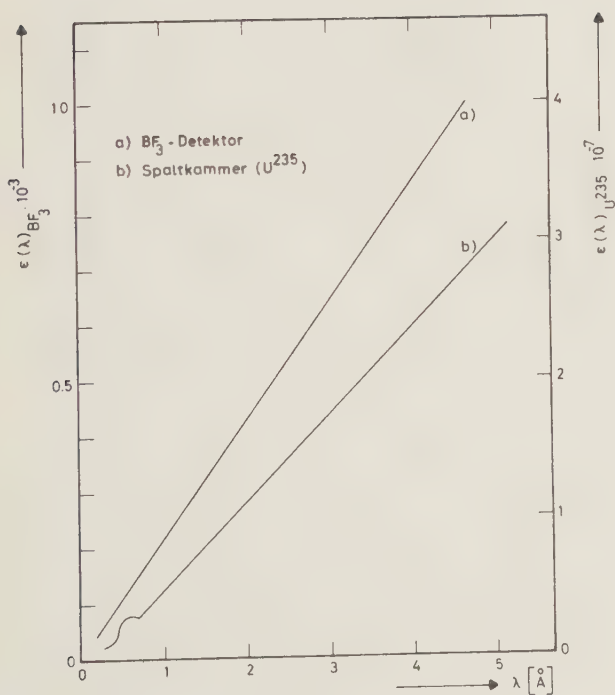
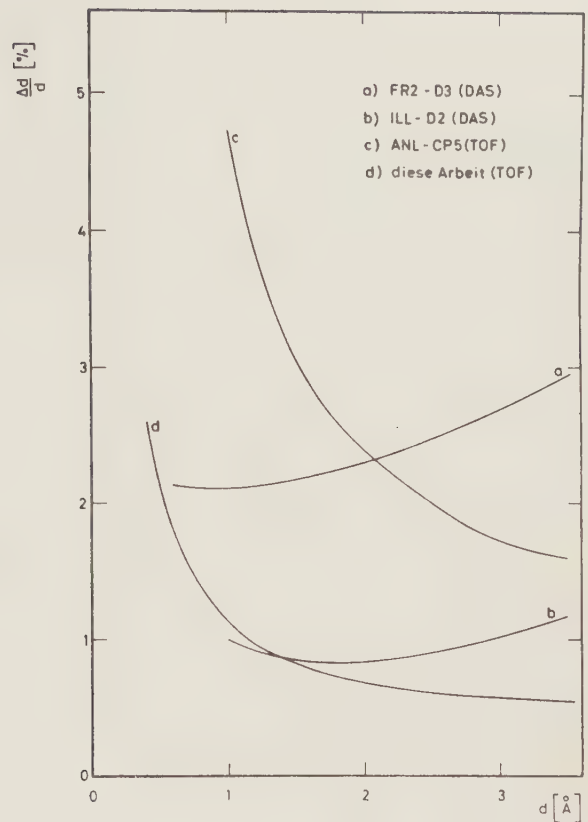


Abb. 12 Ansprechwahrscheinlich-
keit von BF_3 -Detektor und
Spaltkammer

Abb. 13 Ansprechwahrscheinlichkeit des He^3 -Detektors

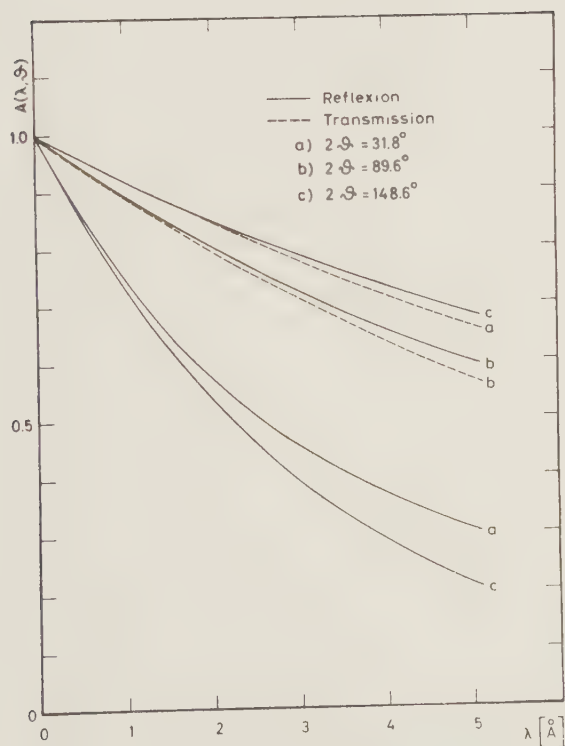
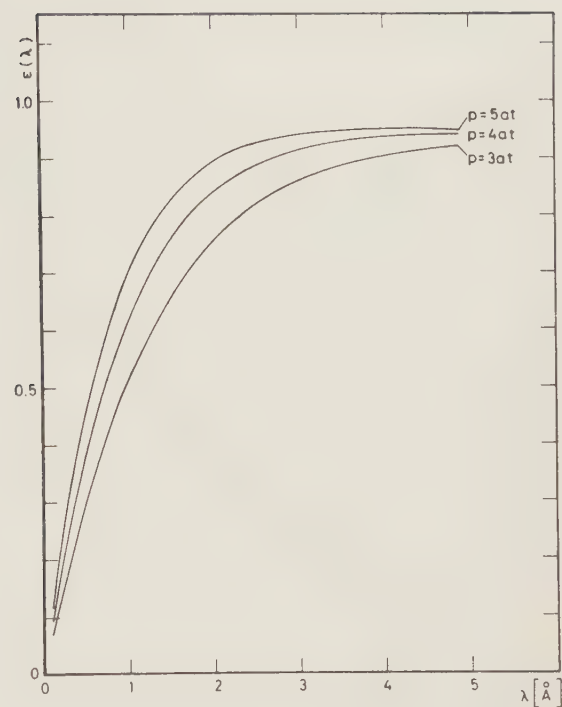


Abb. 14 Absorptionsfaktor für Vanadium-Flachprobe ($d = 0.4 \text{ cm}$)

Abb. 15 Absorptionsfaktor
für CsCl-Zylinderprobe

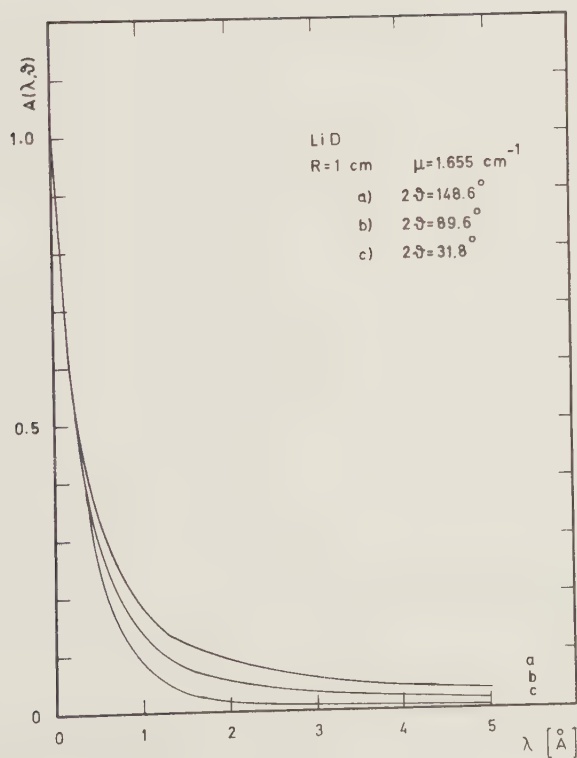
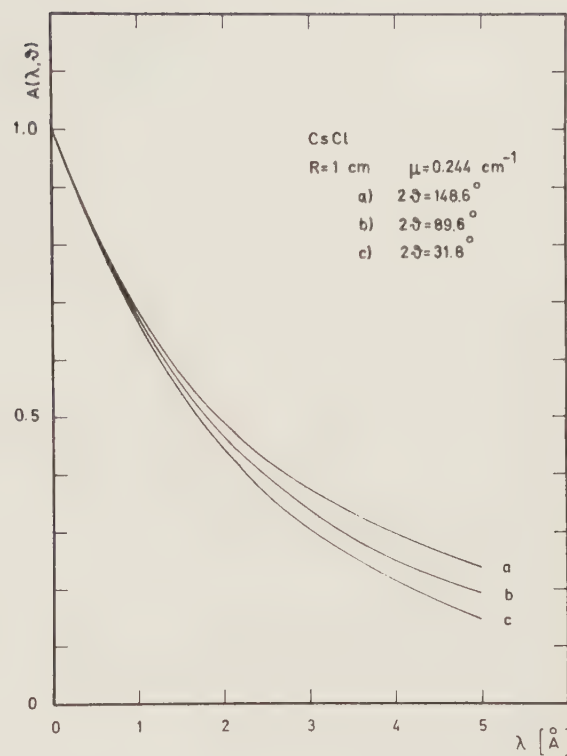


Abb. 16 Absorptionsfaktor
für LiD-Zylinderprobe

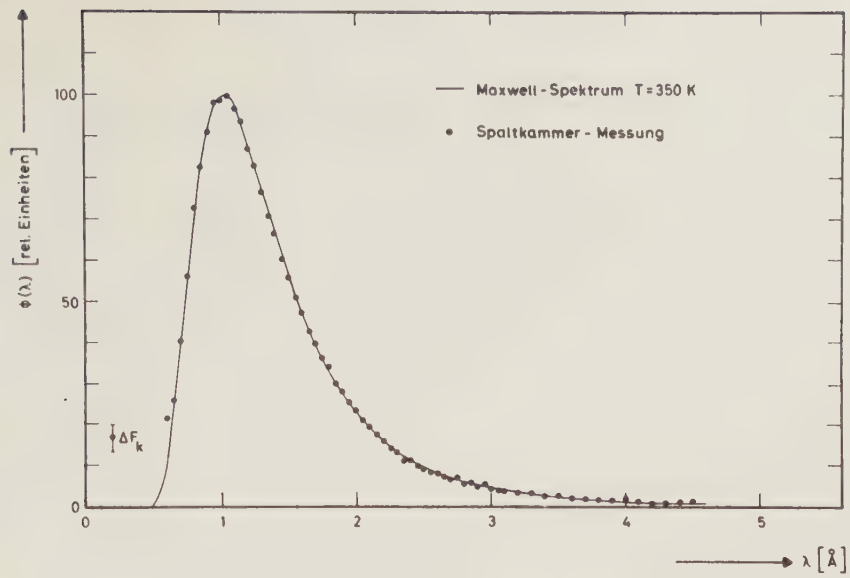


Abb. 17 Messung des Reaktorspektrums mit der Spaltkammer

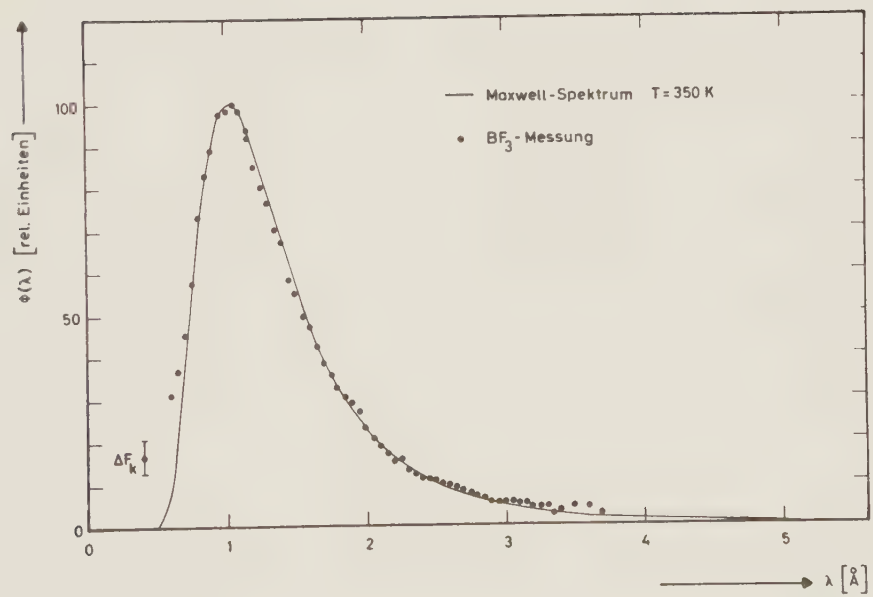


Abb. 18 Messung des Reaktorspektrums mit dem BF₃-Detektor

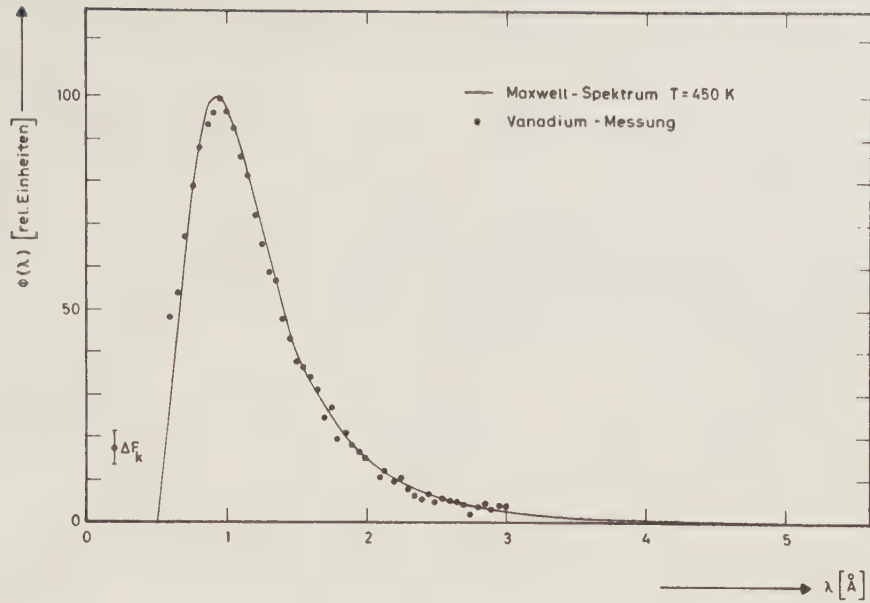


Abb. 19 Messung des Reaktorspektrums durch inkohärent-elastische Streuung an Vanadium

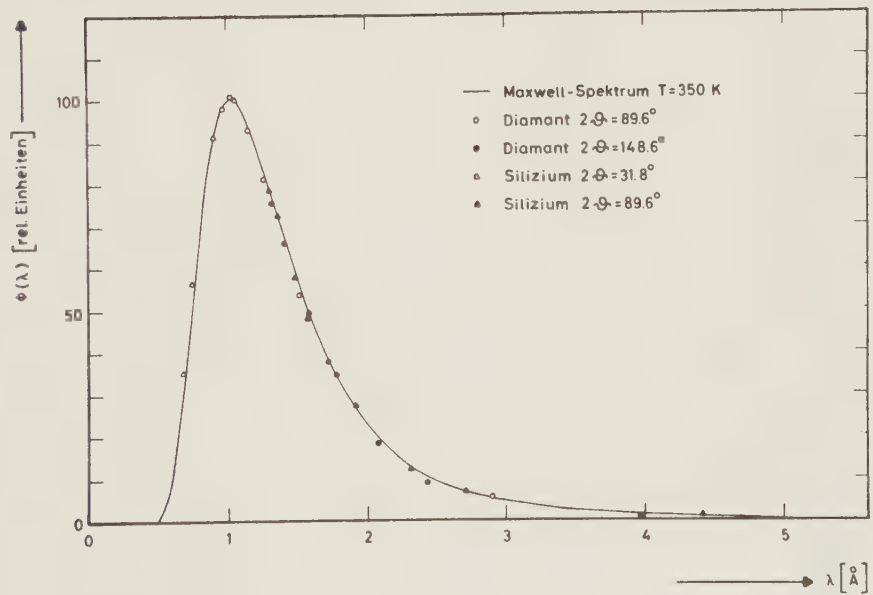
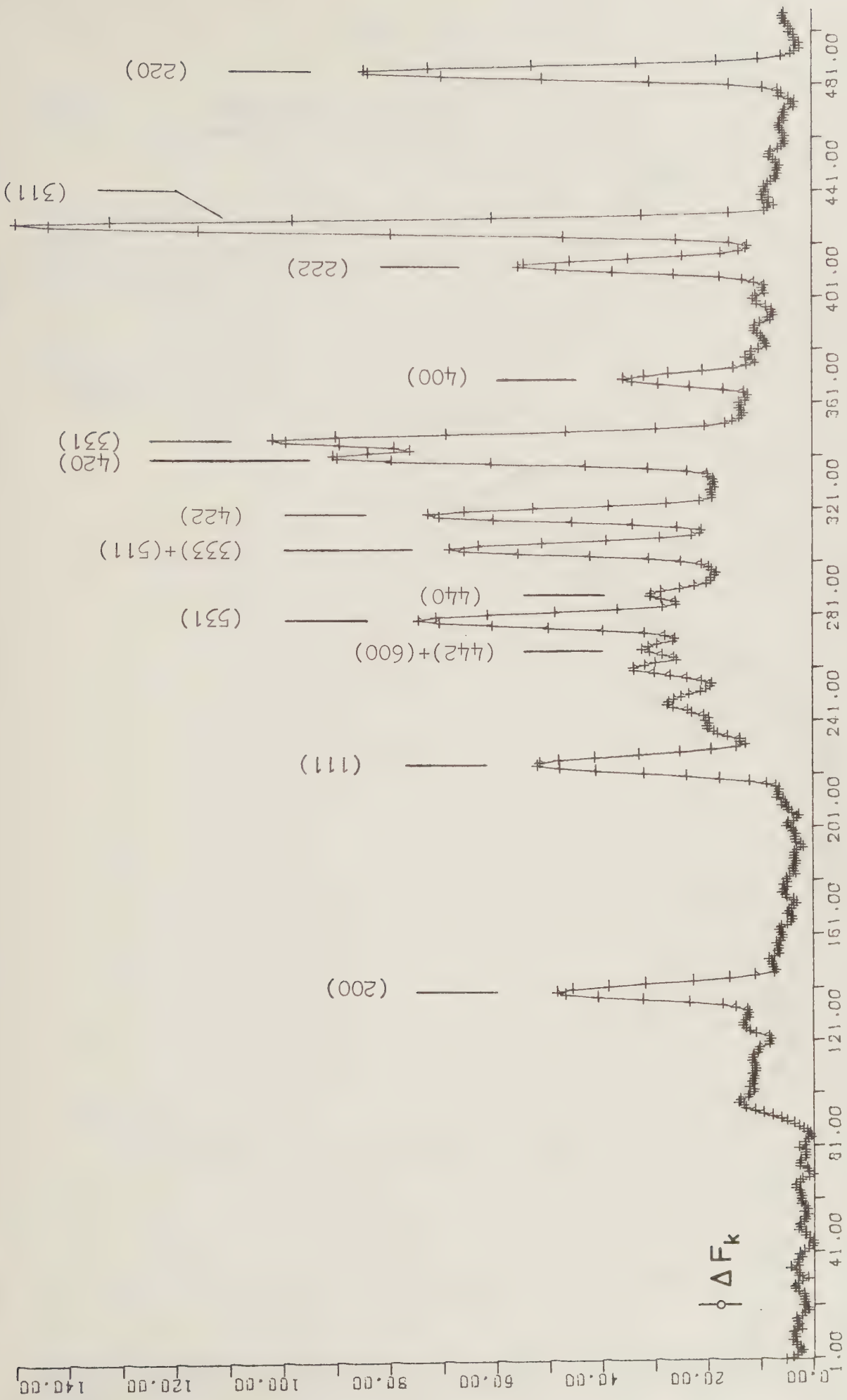
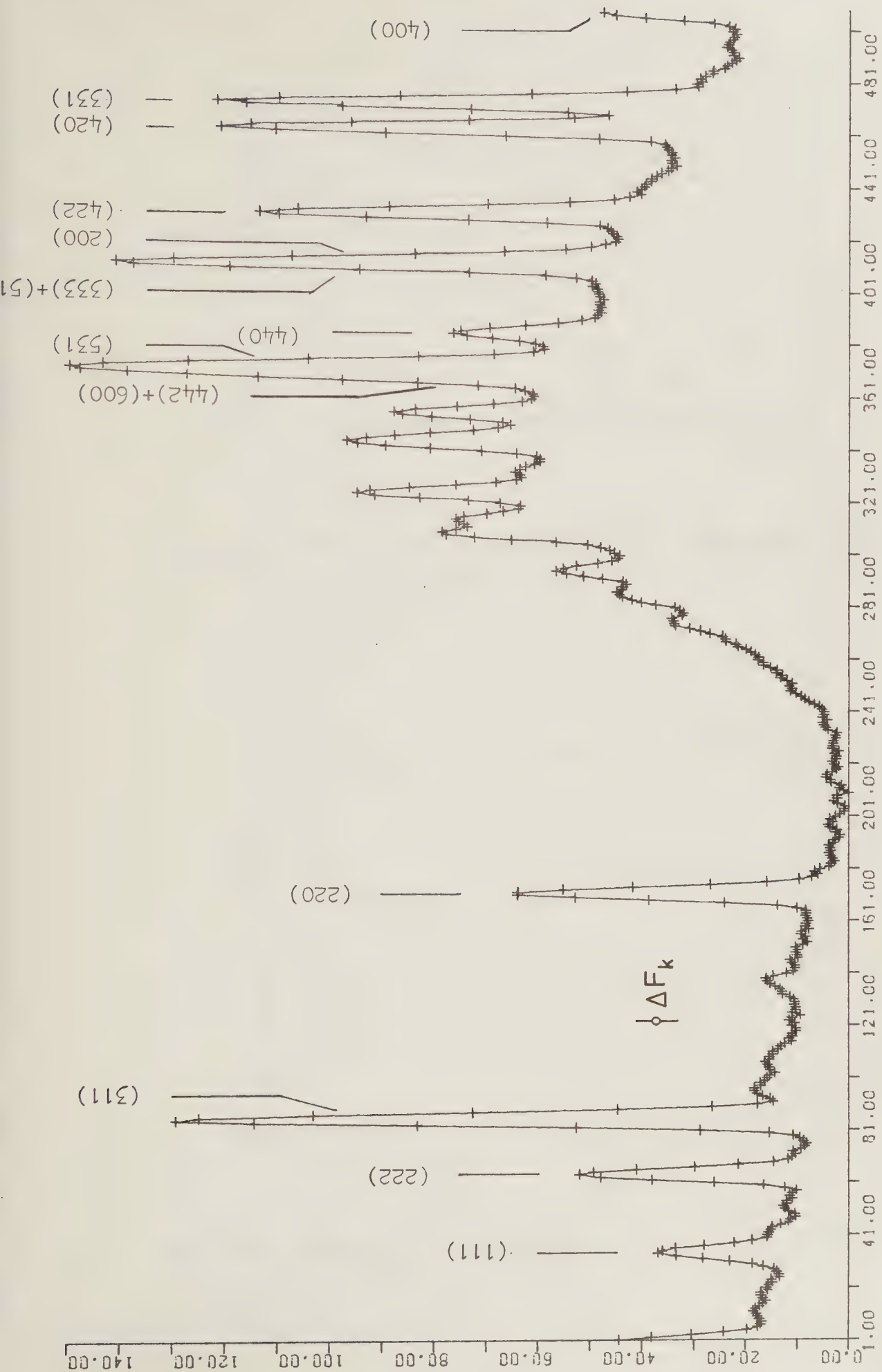


Abb. 20 Berechnung von isolierten Punkten des Reaktorspektrums aus den Intensitäten von Bragg-Reflexen



ALUMINIUM, $2\theta = 89.6$ GRAD, $L = 5.76$ METER



NICKEL, $2\theta = 148.6^\circ$ GRAD, $L = 7.26$ METER

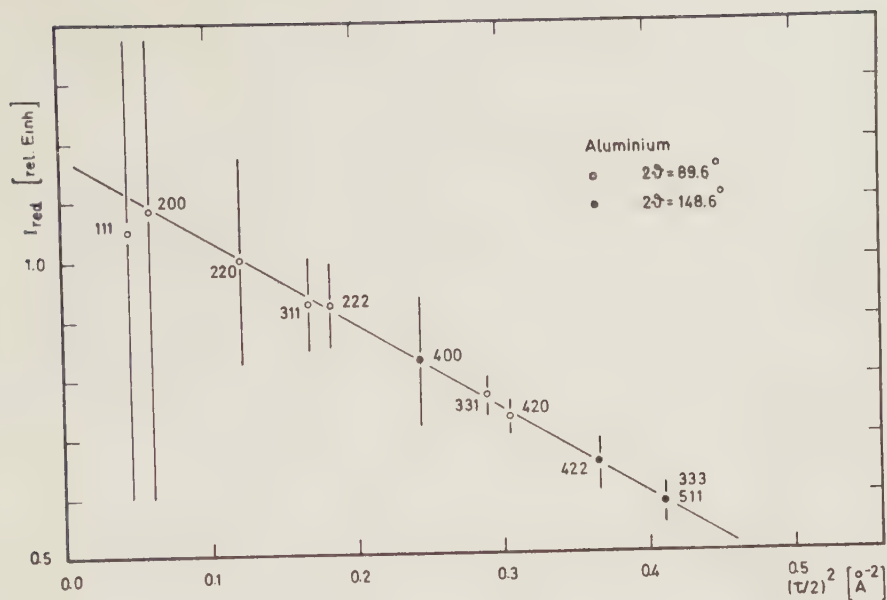


Abb. 23 "Reduzierte" Intensitäten der Pulver-Reflexe von Aluminium ($T = 296$ K)

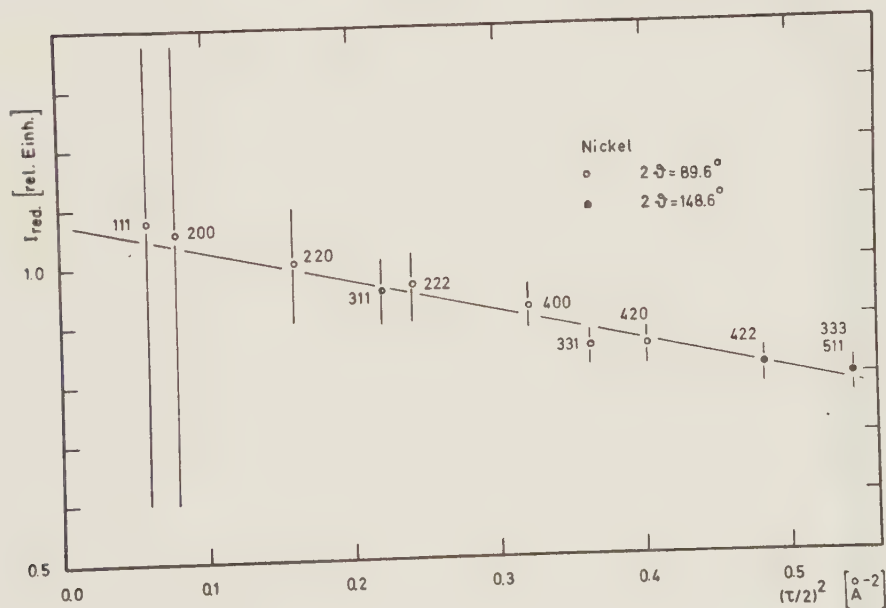
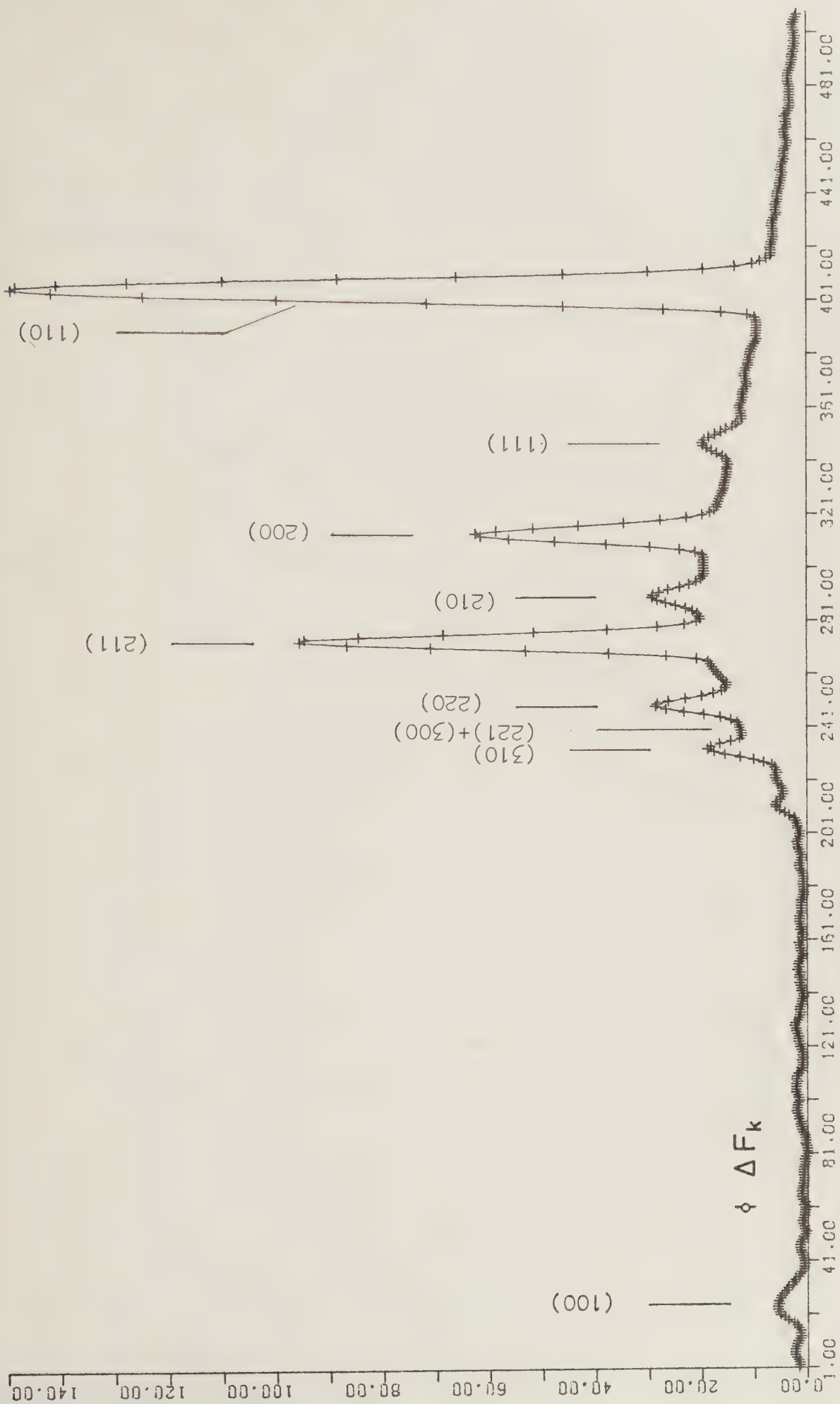
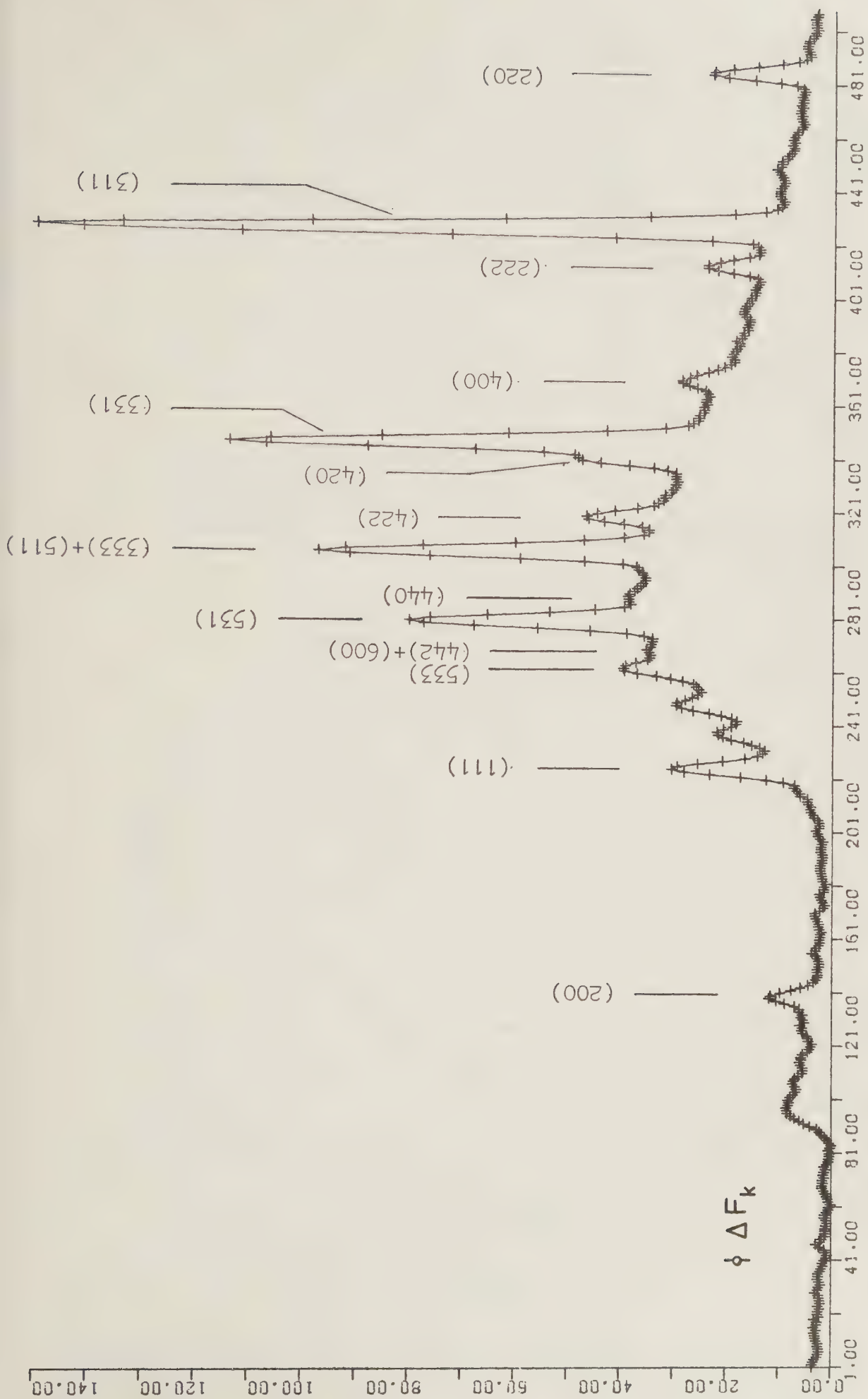


Abb. 24 "Reduzierte" Intensitäten der Pulver-Reflexe von Nickel ($T = 296$ K)



CS-CL, 2*THETA=31.8 GRAD, L=5.76 METER



Li-D, 2*THETA=89.6 GRAD, L=5.76 METER

Abb. 27 Strukturfaktor-
anpassung für CsCl
(T = 296 K)

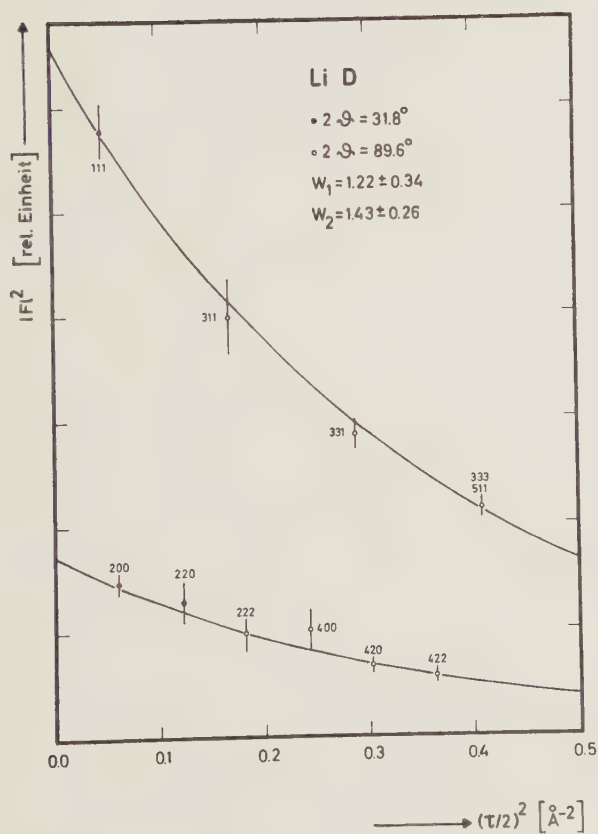
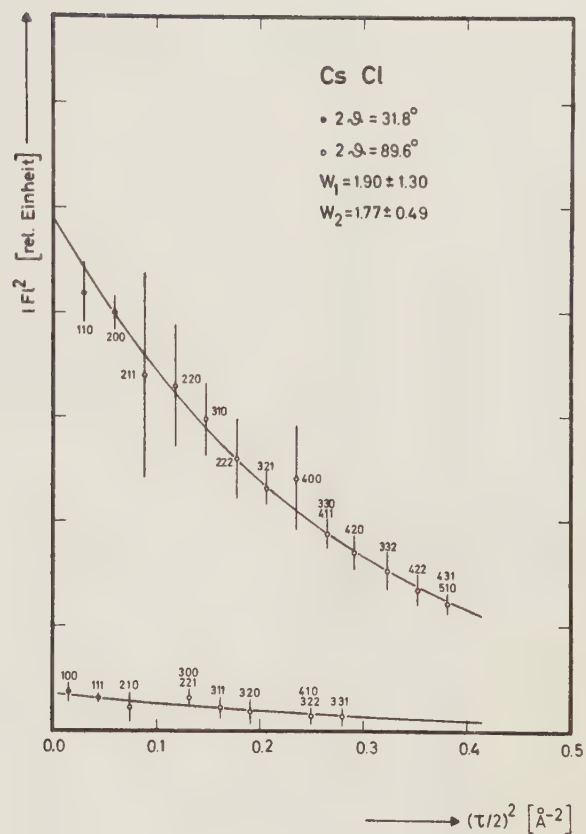
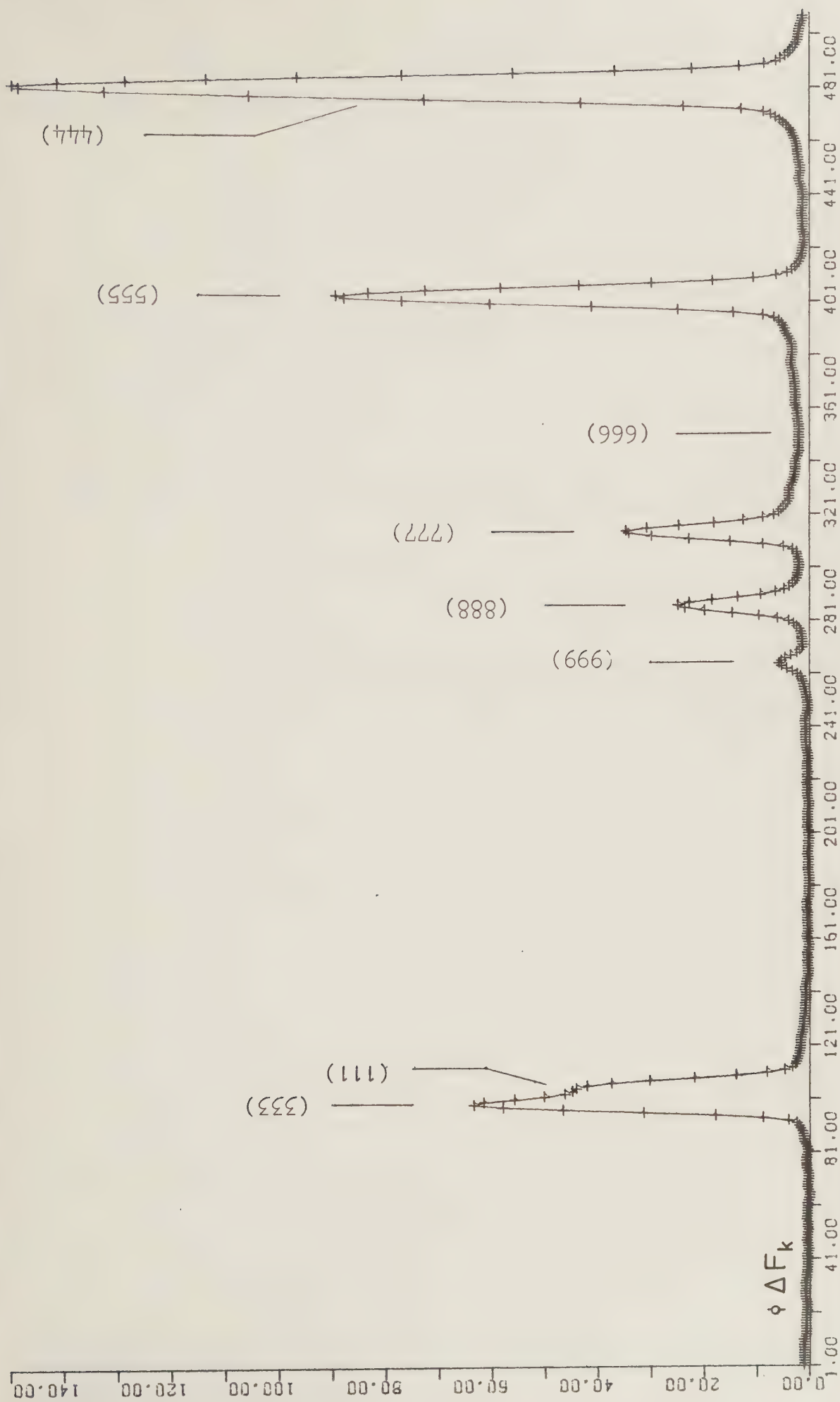
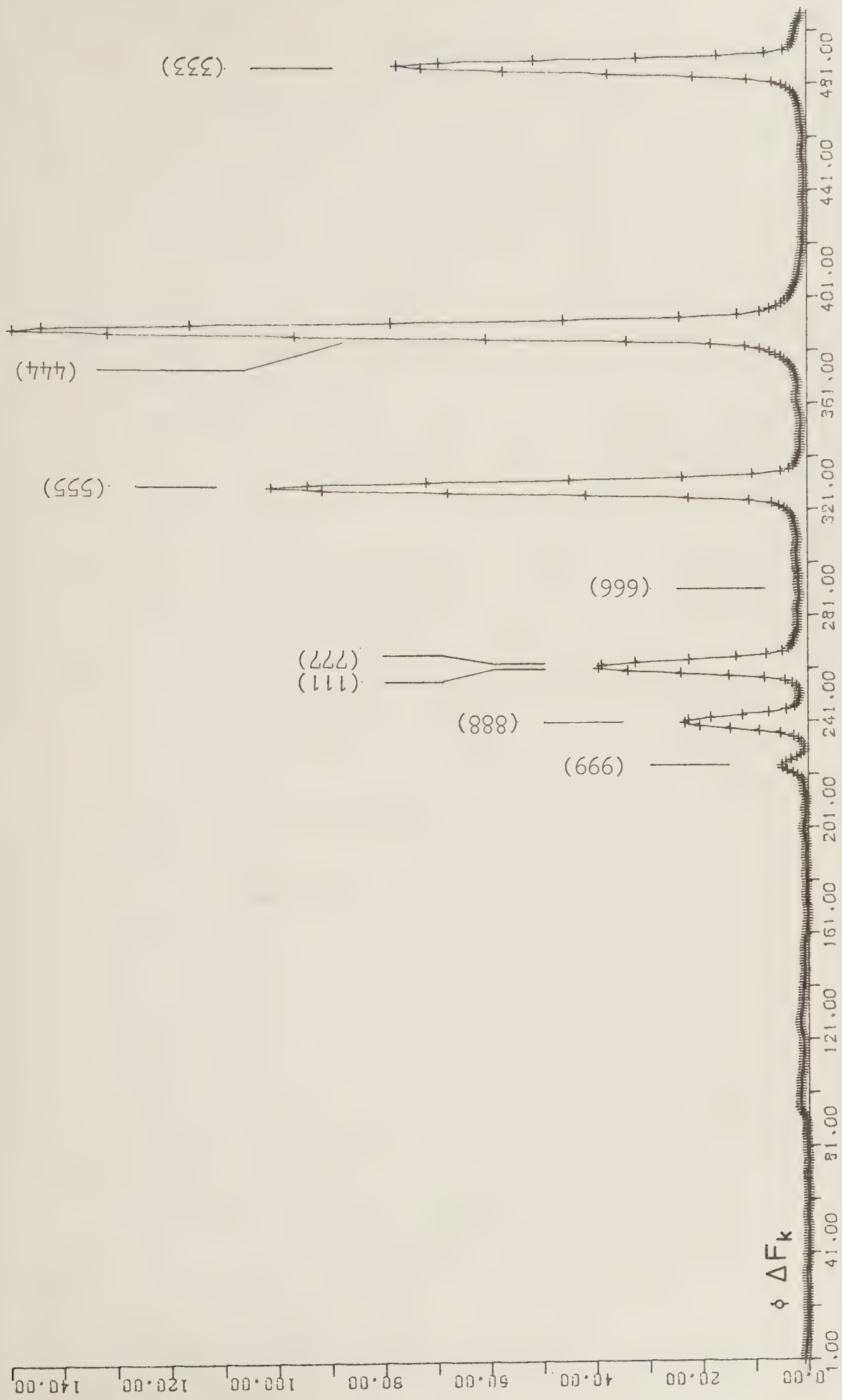


Abb. 28 Strukturfaktor-
anpassung für LiD
(T = 296 K)



GERMANIUM-EINKRISTALL, 2*THETA=158.0 GRAD, L=7.26 METER



SILICIUM-EINKRISTALL, 2*THETA=158.0 GRAD, L=5.76 METER

Abb. 31 Flugzeit-Spektrum
des Ge-Einkristalls
(Ausschnitt)

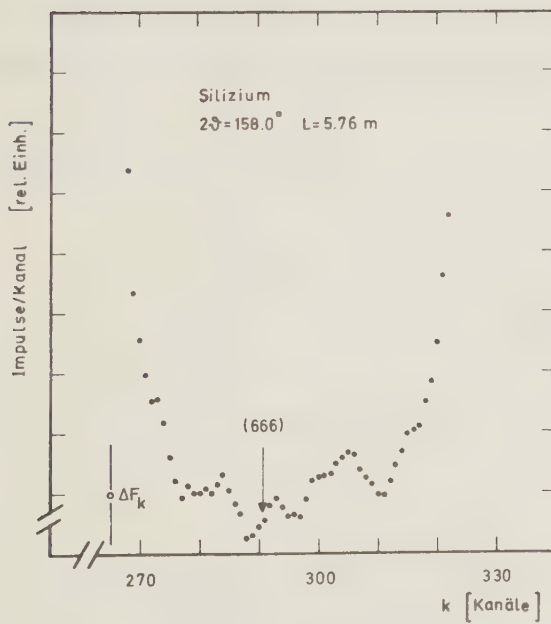
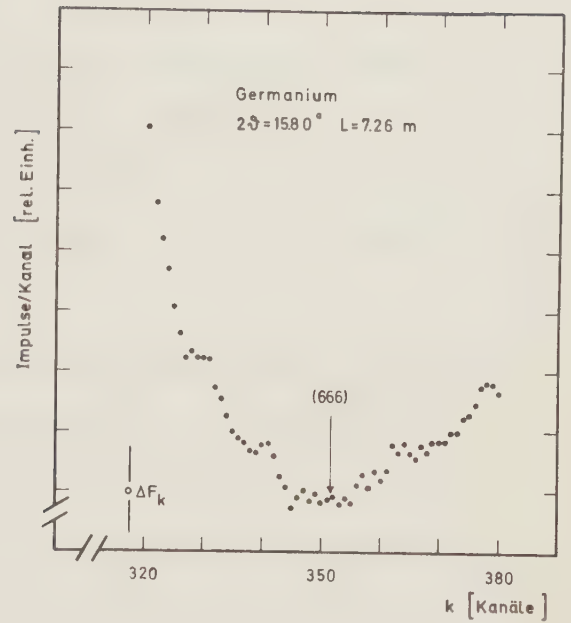


Abb. 32 Flugzeit-Spektrum
des Si-Einkristalls
(Ausschnitt)

Herrn Professor Dr. E. Schopper, Direktor des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main, danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können.

Den Herren Dr. H. Jex und Dr. M. Müllner bin ich für die Betreuung zu großem Dank verpflichtet.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Nukleare Festkörperphysik, insbesondere den Herren J. Daubert und A. Loidl, danke ich für viele anregende Diskussionen und nützliche Hinweise.

Dem damaligen Direktor des Instituts für Angewandte Kernphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Herrn Professor Dr. W. Gläser, danke ich für die Möglichkeit, die Messungen zu dieser Arbeit am Reaktor FR2 durchführen zu können. Die Herren Dr. W. Reichardt und Dr. F. Gompf haben mich dabei in vorbildlicher Weise beraten und unterstützt.

Mein Dank gilt auch allen Angestellten der beiden genannten Institute, vor allem den Mitarbeitern in den Werkstätten, die zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Die umfangreichen Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der UNIVAC 1108 des Hochschulrechenzentrums der Universität Frankfurt am Main durchgeführt.

Lebenslauf

- 23.5.1944 geboren in Grünbach (Schlesien)
Eltern: Paul Kiowski, Baumeister
Emma Kiowski, geb. Pissors
- 1950 - 1954 Besuch der Volksschulen in Recklinghausen
und Gelsenkirchen
- 1954 - 1963 Besuch des Max Planck-Gymnasiums in
Gelsenkirchen-Buer
- 1963 Abitur
- 1963 - 1965 Studium der Mathematik und Physik an der
Universität Münster
- 1965 - 1969 Fortsetzung des Studiums an der Universität
Frankfurt am Main und Diplomarbeit am
Institut für Kernphysik
- 1969 Diplomhauptprüfung in Physik
- 1969 Eheschließung mit der Elektroassistentin
Ilse Monka
- seit 1969 wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand
am Institut für Kernphysik

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren

Behnke, Köthe, Stummel, Werner in Mathematik

Bass, Bilz, Bittel, Dänzer, Fiebiger, Fulde, Greiner, Kappler,
Martienssen, Queisser, Schopper, Stelzer in Physik.

